



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
ESCUELA DE POSTGRADO**

**DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS DE
POLIPROPILENO Y NANOESTRUCTURAS DE CARBONO**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE
LA INGENIERÍA, MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

CRISTHIAN ANDRÉS GARZÓN

**PROFESOR GUIA:
Dr. HUMBERTO PALZA CORDERO**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
Dr. RAUL QUIJADA ABARCA
Dr. FRANCISCO MARTÍNEZ DÍAZ
Dr. MARCOS FLÓREZ CARRASCO
Dr. ALBERTO MONSALVE GONZÁLEZ
Dr. PATRICIO HÄBERLE TAPIA**

**SANTIAGO DE CHILE
2014**

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE: Doctor En Ciencias de la Ingeniería,
Mención Ciencia de los Materiales.
POR: Cristhian Andrés Garzón
FECHA: 27/10/2014
PROFESOR GUÍA: Dr. Humberto Palza Cordero

DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLIPROPILENO Y NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

La presente tesis doctoral se centra en el desarrollo de compuestos poliméricos de polipropileno (PP) con nanoestructuras de carbono, mediante mezclado en fundido. El interés principal radica en el desarrollo de materiales multifuncionales que presenten conductividad eléctrica, estabilidad térmica y elevadas propiedades mecánicas, para igualar o superar las propiedades de los nanocompuestos de PP con nanotubos de carbono (CNT), bajo las mismas condiciones de procesamiento, y de este modo poder obtener materiales económicamente más competitivos. Por tal razón, el objetivo de la tesis es analizar el efecto del tipo de estructura de carbono (CNT, grafito (G) y óxido de grafeno térmicamente reducido (TrGO)) sobre las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de nanocompuestos de PP. Además, se estudia el efecto de un tratamiento térmico de recocido y de adicionar una segunda nanopartícula, sobre el desempeño de los nanocompuestos.

Los resultados indican que la conductividad eléctrica depende fuertemente del tipo de relleno utilizado, lográndose obtener valores de conductividad eléctrica del orden de 10^{-3} S/m a concentraciones de sólo 2 y 4% en vol. de CNT o TrGO, respectivamente, mientras que en compuestos de PP con G, una conductividad similar se logra con concentraciones de ~20% en vol. Del mismo modo, la estabilidad térmica de los nanocompuestos (a bajas concentraciones) es por lo menos 50 °C superior que los microcompuestos con G. El módulo de Young de los compuestos bajo tracción se incrementó sustancialmente en relación al PP, para todas las partículas a base de carbono, mientras que la ductilidad disminuyó. Los resultados reológicos bajo condiciones de corte oscilatorio en estado fundido, mostraron que los materiales experimentan una transición de líquido a sólido en una concentración umbral que depende fuertemente del tipo de relleno usado, por ejemplo: 5% en vol. de CNT, 4% en vol. para TrGO, y 20% en vol. para G. Mediante un tratamiento térmico de recocido a los compuestos en estado fundido, la conductividad eléctrica se puede incrementar varios órdenes de magnitud, aunque depende del tipo de relleno y su concentración. Sin embargo, la estabilidad de los compuestos térmica no se ve afectada por el recocido.

La conductividad eléctrica, estabilidad térmica y viscosidad de los compuestos de PP/TrGO puede incrementarse por la adición de CNT, obteniendo materiales híbridos con bajas concentraciones de CNT (que no superan el 1.5% en vol.), los cuales poseen propiedades superiores a las mezclas binarias, lo que se traduce en un ahorro económico significativo y facilidad en el procesamiento de este tipo de compuestos.

Se estableció que las propiedades finales de un material nanocompuesto dependerán no sólo de la morfología del relleno, sino también del tamaño y el estado de dispersión dentro de la matriz.

DEDICATORIA

*Este trabajo está dedicado mi hermosa madre **Dangeli**. Cuando todo falla sé que puedo confiar en ti mamá. Mi hermosa **familia** por brindarme apoyo incondicional y enseñarme que aunque nos separen grandes distancias, siempre estaremos unidos. Mi esposa, **Diana Alejandra**, y mi hijo, **Juan Andrés**, han sido el principal motor para realizar este trabajo, a ella y a él les dedico este trabajo, les dedico mi vida entera y los triunfos futuros que vendrán, y les doy gracias por el amor, apoyo, entrega, amistad, respeto y cariño que me brindan cada segundo de mi existencia y hacen que sea un mejor ser humano. Gracias **Dios** por regalarme cada día, por regalarme una nueva experiencia y permitirme disfrutar la vida en compañía de seres extraordinarios.*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de tesis doctoral no hubiese sido posible sin la colaboración de grandes personas en diferentes áreas.

En primer lugar, deseo agradecer a mi profesor guía, Dr. Humberto Palza Cordero, por acogerme en su laboratorio, brindarme confianza y apoyo incondicional durante toda la investigación científica realizada.

Agradezco especialmente a la comisión de evaluación: Dr. Raúl Quijada, Dr. Francisco Martínez, Dr. Marco Flores, Dr. Alberto Monsalve y Dr. Patricio Häberle. Todos aportaron sus conocimientos y destreza para encauzar el propósito de esta investigación.

Al profesor Dr. Manfred Wilhelm, Director del Institute for Chemical Technology and Polymer, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Alemania. Por acogerme en su laboratorio, permitirme acceder a sus instalaciones y por su invaluable contribución en el área de reología dinámica.

A mis Compañeros del Laboratorio de Ingeniería de Polímeros, en especial al jefe de laboratorio Juan Benavides.

A mis Amigos y Colegas, Jacqueline Hidalgo, Katerine Paredes, Paula Zapata, Tatiana Gómez, Alejandro Vargas, Javier Wachter, Julian Bejarano, Manuel Romero, Mauricio Morel, Milton Manotas y Omar Gutiérrez, con quienes he compartido el reto de la formación en investigación en un ambiente participativo y de mutua colaboración.

A todos los profesores del programa Doctoral quienes con sus conocimientos y aptitudes aportaron de múltiples maneras durante esta etapa.

A todos mis familiares y amigos en Colombia y Chile por su apoyo constante y su estímulo, el cual me impulsa cada día hacia delante. Su acompañamiento durante todas las etapas de mi emprendimiento en Chile ha sido crucial para afrontar las épocas difíciles y también disfrutar el éxito.

Finalmente, deseo agradecer a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT), por el apoyo económico a lo largo de todo este proceso, siendo fundamental para la realización de este trabajo de tesis.

TRABAJOS REALIZADOS

Publicaciones

- 2014 C. Garzón, H. Palza, *Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process*. Compos. Sci. Technol. 99 (2014) 117

Presentaciones

- VI Coloquio de Macromoléculas, 5-8 de Diciembre del 2012. Termas de Catillo-Chile

Presentación oral: Cristhian A. Garzón, Humberto Palza. *Efecto de la Modificación del Grafito sobre la Percolación Eléctrica de Compositos de Polipropileno*.

- AERC 2014, The 9th Annual European Rheology Conference, April 8-11 2014, Karlsruhe-Germany

Presentación Poster: Cristhian Garzón, Humberto Palza y Manfred Wilhelm. *Effect of the Kind of Carbon-based Filler on the Rheological Melt Behavior of Polypropylene Composites*.

TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
TRABAJOS REALIZADOS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
GLOSARIO DE TÉRMINOS	x
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	2
1.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.3 HIPÓTESIS	3
CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE	4
2.1 Materiales Nanocompuestos Poliméricos	4
2.2 Nanoestructuras de Carbono	5
2.3 Compuestos Poliméricos Basados en Derivados del Grafito.....	11
2.4 Nanocompuestos Híbridos	13
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	14
3.1 Fase I. Producción del Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido (TrGO).....	14
3.1.1 Modificación del Grafito	14
3.1.2 Caracterización de Materiales	15
3.2 Fase II. A. Preparación de Compuestos de PP/G y Nanocompuestos de PP/TrGO.....	15
3.2.1 Desarrollo de Materiales.....	16
3.2.2 Caracterización	16
3.3 Fase II. B. Preparación de Nanocompuestos de PP/CNT	17
3.3.1 Desarrollo de Materiales.....	17
3.3.2 Caracterización	18
3.4 Fase III. Preparación de Nanocompuestos Híbridos de PP/TrGO/CNT.....	19
3.4.1 Desarrollo de Materiales.....	19
3.4.2 Caracterización	19
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1 Modificación del Grafito	21

4.2	Morfología de Compuestos de Polipropileno con Rellenos a Base de Carbono	22
4.3	Conductividad Eléctrica de los Compuestos de PP	24
4.3.1	Conductividad Eléctrica de los Compuestos Binarios de PP con Rellenos a Base de Carbono.....	24
4.3.2	Efecto del Recocido (Annelaing) Sobre la Conductividad Eléctrica	28
4.3.3	Conductividad Eléctrica de Nanocompuestos Híbridos	29
4.4	Estabilidad Térmica de los Compuestos de PP.....	30
4.4.1	Estabilidad Térmica de los Compuestos Binarios de PP con Rellenos a Base de Carbono	30
4.4.2	Estabilidad Térmica de los Nanocompuestos Híbridos.....	34
4.5	Propiedades Mecánicas de los Nanocompuestos de PP	35
4.5.1	Propiedades Mecánicas en Estado Sólido a Tensión	35
4.5.2	Comportamiento Reológico en Fundido de los Compuestos de PP.....	40
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS		48
5.1	Conclusiones	48
5.2	Trabajos Futuros	49
BIBLIOGRAFÍA		50
ANEXOS.....		56
Anexo A.....		56
Anexo B.....		59
Anexo C.....		61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Umbrales de percolación eléctrica, y conductividad de los compuestos de PP con rellenos a base de carbono.	26
Tabla 2. Datos TGA en atmósfera inerte (N ₂) del PP puro y compuestos de PP con diferentes rellenos a base de carbono.	32
Tabla 3. Datos TGA en atmósfera oxidativa (aire) del PP puro y compuestos de PP con diferentes rellenos a base de carbono.....	33
Tabla 4. Comportamiento mecánico del PP puro y compuestos de PP con diferentes rellenos a base de carbono.....	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Grafeno (2D), componente estructural de diferentes alótropos de carbono [18]. Lado izquierdo: fullereno; centro: nanotubos; lado derecho: grafito.	7
Figura 2.	Óxido de Grafito (GO) [33].	9
Figura 3.	Ruta de reacción propuesta para la reducción de epóxido con hidracina [41].	10
Figura 4.	Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido (TrGO) [40].	11
Figura 5.	Esquema de la metodología desarrollada en la investigación.	14
Figura 6.	Reducción térmica del GO formando TrGO. GO (en un reactor de cuarzo) antes (izquierda) y después (derecha) de un rápido calentamiento a 600 °C.	21
Figura 7.	Patrones DRX del G, GO y TrGO.	22
Figura 8.	Imágenes SEM del grafito y sus modificaciones. a) G; b) GO; y c) TrGO.	22
Figura 9.	Imágenes TEM representativas de algunos compuestos: a) PP/CNT 5% en vol.; b) PP/G 5% en vol.; c) PP/TrGO 5% en vol.; and d) Compuestos híbridos de PP/TrGO/CNT con 2% en vol. de TrGO y 1% en vol. de CNT.	23
Figura 10.	Efecto de rellenos a base de carbono y un tratamiento térmico de recocido (30 minutos a 190°C) en la conductividad eléctrica de compuestos de polipropileno.	25
Figura 11.	Gráfico log-log de la conductividad eléctrica versus fracción volumétrica reducida.	25
Figura 12.	Gráfico log-log de la conductividad eléctrica versus fracción volumétrica de rellenos distribuidos al azar.	28
Figura 13.	Efecto de CNT y recocido (30 minutos a 190 °C) sobre la conductividad eléctrica de los compuestos híbridos de PP/TrGO/CNT.	30
Figura 14.	Efecto de los rellenos a base de carbono y el recocido (30 minutos a 190 °C) sobre el comportamiento térmico en atmósfera inerte (N ₂) de los compuestos.	31

Figura 15.	Efecto de los rellenos a base de carbono y el recocido (30 minutos a 190 °C) sobre el comportamiento térmico en atmósfera oxidativa (aire) de los compuestos.	33
Figura 16.	Efecto de los CNT sobre la estabilidad térmica de los compuestos híbridos de PP/TrGO/CNT.....	35
Figura 17.	Variación en el a) Módulo de Young, y b) Elongación a la Rotura, con el incremento en la concentración de relleno a base de carbono.	36
Figura 18.	Módulo de Young experimental de los compuestos de PP, y resultados obtenidos a partir del modelo Halpin-Tsai bajo la hipótesis que los rellenos están dispersados aleatoriamente como una red 3D, y alineados de forma paralela (2D) dentro de compuestos de PP con a) CNT, b) G, y c) TrGO.	39
Figura 19.	Módulo de almacenamiento (G') de compuestos de PP con a) CNT, b) G, c) TrGO y d) 2% vol. TrGO/CNT con un barrido de la frecuencia como una función de la concentración del relleno a 190 °C.	41
Figura 20.	Gráficos van Gurrp-Palmen para compuestos de PP con rellenos a base de carbono medidos a 190 °C.	43
Figura 21.	a) Módulo de almacenamiento (G') a una frecuencia angular de 0.01 rad/s para los compuestos de PP, como una función de la concentración del relleno. b) Gráfico log-log de G' versus la fracción volumétrica reducida.	44
Figura 22.	Tangente de pérdida δ versus concentración de relleno en compuestos de PP con a) CNT, b) G, c) TrGO, y d) 2% en vol. TrGO/CNT para diferentes frecuencias angulares ω , todos a 190 °C.	45
Figura 23.	Viscosidad compleja de los compuestos de PP con rellenos a base de carbono, medida a 0.01 rad/s a 190 °C.	46

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Abreviatura	Significado
CNT	Carbon Nanotube (Nanotubos de Carbono)
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
EMI	Electro Magnetic Interference (Interferencia Electromagnetica)
MWNT	Multi-Wall Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono Multipared)
SWNT	Single-Wall Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono Monopared)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Deposición Química de Vapor)
GO	Graphite Oxide (Óxido de Grafito)
CRG	Chemically Reduced Graphene (Grafeno Reducido Quimicamente)
TrGO	Thermally Reduced Graphene Oxide (Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido)
SSSP	Solid-State Shear Pulverization (Pulverización de Corte en Estado Sólido)
CB	Carbon Black (Negro de Humo)
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)
SEM	Scanning Electronic Microcopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
TEM	Transmission Electronic Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión)

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de los nanocompuestos poliméricos, se han producido novedosos materiales funcionales avanzados con propiedades incrementadas tales como conductividad eléctrica, propiedades mecánicas, estabilidad térmica, entre otros, los cuales pueden ser utilizados en muchos campos que van desde la electrónica hasta aplicaciones aeroespaciales. De los diferentes tipos de nanopartículas utilizadas como material de relleno, se destacan los materiales a base de carbono, especialmente los nanotubos de carbono (CNT), gracias a sus excelentes propiedades. Los CNT se utilizan principalmente para el desarrollo de compuestos poliméricos conductores cambiando la naturaleza aislante de la matriz a través de un fenómeno conocido como percolación eléctrica. Sin embargo, la gran desventaja de los CNT son los altos costos asociados con los procesos y materias primas que se usan para su obtención, lo que los convierte en un nanomaterial de elevado costo comercial y restringe su uso en el desarrollo de nanocompuestos. Para superar este inconveniente, durante los últimos años se ha trabajado en la síntesis de materiales que sean económicos comercialmente y que presenten extraordinarias propiedades (eléctricas, térmicas, mecánicas, etc.), las cuales puedan ser transferidas a la matriz con facilidad, explicando así, el gran interés en compuestos poliméricos en base a nanoestructuras de carbono menos costosas, tales como los derivados del grafito.

El grafito (G) es la forma más estable de carbono en condiciones normales, es un mineral natural abundante en nuestro planeta Tierra y de bajo costo comercial, el cual posee propiedades de transporte eléctrico, estabilidad térmica y es fácilmente modificado mediante procesos químicos y térmicos. Gracias a la gran cantidad de electrones π deslocalizados que existen en su estructura, el grafito es un buen conductor eléctrico, aunque no se utiliza a menudo como relleno para conseguir polímeros conductores, debido a las altas concentraciones que se necesitan para lograr altas conductividades. Sin embargo, durante los últimos años, nanopartículas a base de G modificado, tales como el grafeno o sus derivados, han aparecido como rellenos que podrían reemplazar a los costosos CNT. El grafeno y sus derivados tienen propiedades extraordinarias muy similares o superiores a los CNT, mostrando un gran potencial como rellenos para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos con elevadas propiedades.

1.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar el efecto del tipo de estructura de carbono (CNT, G y TrGO) sobre las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de nanocompuestos poliméricos, además ver el efecto de adicionar una segunda nanopartícula y de un tratamiento térmico de recocido (annealing).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Modificar el grafito mediante oxidación en solución (proceso Hummers) y posterior reducción térmica, para obtener TrGO.
- ii. Determinar qué efecto tiene el tipo de relleno (CNT, G y TrGO) en las diferentes mezclas binarias, preparadas por mezclado en fundido, evaluando la conductividad eléctrica, la estabilidad térmica, la resistencia mecánica (tracción) y el comportamiento reológico.
- iii. Analizar el efecto de agregar una segunda nanopartícula (CNT) en los nanocompuestos de PP/TrGO, evaluando la conductividad eléctrica, la estabilidad térmica, la resistencia mecánica (tracción) y el comportamiento reológico.
- iv. Examinar el efecto que tiene un tratamiento térmico de recocido sobre las mezclas binarias y mezclas híbridas preparadas, evaluando la conductividad eléctrica, la estabilidad térmica.

1.3 HIPÓTESIS

Las hipótesis del presente proyecto de tesis doctoral se han establecido como supuestos frente a las siguientes preguntas de investigación:

“¿Es posible obtener nanocompuestos poliméricos con propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas superiores o equiparables a nanocompuestos de PP/CNT, mediante el desarrollo de materiales nanoestructurados basados en mezclas binarias y mezclas híbridas, de PP y nanoestructuras de carbono derivadas del grafito, y un posterior tratamiento térmico de recocido?”

“¿Las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de las mezclas binarias y las mezclas híbridas dependen del tipo de nanoestructura de carbono?”

Hipótesis

- A. Un material nanocompuesto binario de PP/TrGO presentará propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas similares o superiores que los nanocompuestos PP/CNT para las mismas condiciones de proceso.
- B. Materiales nanocompuestos híbridos de PP/TrGO/CNT presentará sinergia, potencializando las diferentes propiedades evaluadas en el estudio, las cuales serán superiores a los nanocompuestos binarios.
- C. El tratamiento térmico de recocido permitirá aumentar la conductividad eléctrica y disminuir los umbrales de percolación tanto de las mezclas binarias de PP/TrGO, PP/G como de las mezclas híbridas PP/TrGO/CNT.

CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE

2.1 Materiales Nanocompuestos Poliméricos

Desde 1930, una gran variedad de minerales naturales se han incorporado en polímeros termoplásticos por varias razones, pero principalmente para reducir el costo del producto final. El término “relleno” ha sido extensamente usado e incluye cualquier particulado inorgánico, natural o sintético. Se ha demostrado que los rellenos tienen un papel fundamental en la modificación de las propiedades de varios termoplásticos y su adición ofrece una forma efectiva de aumentar las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos. Rellenos tradicionales como carbonato de calcio, talco, mica, sílice, alúmina, hidróxido de magnesio, etc., requieren altas cantidades de carga para lograr un incremento significativo en el desempeño del material compuesto. No obstante, las altas concentraciones del relleno (típicamente del orden de 40% o más) incrementan el peso del producto final, convirtiéndose en un factor indeseado, especialmente cuando se compara con la baja densidad (y bajo peso) de los polímeros. Para superar el inconveniente anterior, durante las últimas décadas el campo de la investigación en ciencia e ingeniería de materiales se ha enfocado en una nueva clase de termoplásticos reforzados usando rellenos de tamaño nanométrico, menor a 100 nm, logrando desarrollar materiales multifuncionales avanzados con propiedades superiores. Estas mezclas polímero/nanopartículas son referidas como nanocompuestos.

Con el rápido desarrollo de las nanotecnologías y los nanomateriales desde 1990, el número de estudios basados en nanocompuestos poliméricos ha crecido de manera exponencial y se han centrado principalmente en la dispersión del relleno dentro de la matriz y relación estructura/propiedades [1]. Varios métodos de procesamiento para la producción de nanocompuestos están disponibles, así como polimerización *in situ* mezclado en solución y/o en estado fundido.

En la polimerización *in-situ*, las nanopartículas son dispersas sobre un monómero o solvente en que el monómero sea soluble, para pasar posteriormente a un proceso de polimerización. Las cadenas poliméricas comienzan a crecer entre las nanopartículas, obteniendo un producto final con una buena dispersión de las partículas sobre la matriz polimérica formada. Sin embargo, el rendimiento es muy bajo a escala de laboratorio y se requieren condiciones de reacción difíciles de llevar a la práctica en reactores industriales [2].

En el mezclado en solución las nanopartículas son dispersadas en un solvente adecuado, que sea capaz de solubilizar el polímero. La mezcla es agitada para posteriormente remover el solvente, obteniendo el nanocompuesto polimérico. Esta técnica ha sido ampliamente estudiada para polímeros solubles en agua, como alcohol polivinílico (PVOH), polioxido de etileno (PEO), etc. Sin embargo, cuando se trata de poliolefinas son necesarios solventes orgánicos (costosos) como xileno o triclorobenceno y alta temperatura (>120 °C), lo cual limita esta técnica para usos industriales [3].

El mezclado en estado fundido es una técnica libre de solventes orgánicos, en la cual las nanopartículas se mezclan con la matriz polimérica cuando ésta se encuentra en

estado fundido, usualmente a una temperatura de 30 °C por sobre la temperatura de fusión del polímero. Esta técnica puede ser aplicable tanto a polímeros polares como a no polares, siendo una aproximación práctica para fabricación de compuestos termoplásticos. El proceso puede ser llevado a cabo en distintos equipos como cámaras de mezcla o extrusoras de doble tornillo, haciéndolo un proceso escalable industrialmente. La mezcla y dispersión de las partículas en el polímero ocurre mediante agitación mecánica, gracias a los esfuerzos de corte generados por los tornillos. A pesar de no obtenerse una mayor dispersión que en los métodos antes mencionados, el mezclado en estado fundido es particularmente deseable, combinando rapidez y simplicidad de procesamiento. Además, es libre de solventes y contaminantes. En todas las técnicas antes mencionadas, una adecuada dispersión y buena adhesión interfacial (matriz-partícula) son aspectos cruciales para una preparación exitosa de los nanocompuestos [4].

Las nanopartículas que pueden ser dispersadas uniformemente producen una ultra-gran área interfacial por unidad de volumen entre el nanoelemento y la matriz, influenciando las propiedades del material de manera más eficiente en comparación con las micropartículas para una misma concentración de relleno. Lo anterior se traduce en un incremento de las propiedades en varios órdenes de magnitud a bajas concentraciones de relleno [1,5], consiguiendo producir de esta forma, nanocompuestos poliméricos multifuncionales, con un sustancial incremento en propiedades como [1],

- Propiedades mecánicas, por ejemplo, resistencia, módulo de Young y estabilidad dimensional;
- Disminución de permeabilidad a gases, agua e hidrocarburos;
- Estabilidad térmica y temperatura de distorsión térmica;
- Retardo de la llama y reducción de la emisión de humo;
- Resistencia química;
- Apariencia superficial;
- Conductividad eléctrica y térmica;
- Transparencia óptica en comparación con compuestos poliméricos convencionales.

Gracias a sus sorprendentes propiedades, los nanocompuestos son útiles en muchos campos que van desde la electrónica hasta aplicaciones aeroespaciales [4]. Dentro de los diferentes tipos de nanopartículas, se destacan aquellas basadas en carbono, especialmente los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) y últimamente los derivados del grafito.

2.2 Nanoestructuras de Carbono

El carbono es un elemento versátil, cuyos átomos son capaces de enlazarse a otros átomos con hibridación sp , sp^2 , y sp^3 , generando numerosas moléculas estables. Por lo tanto, el carbono tiene diferentes formas moleculares o cristalinas (Figura 1) llamadas alótropos o polimorfos, que incluyen el diamante, el grafito, los CNT y los recientemente descubiertos fullerenos y grafeno [6]. Entre las diversas nanopartículas utilizadas como material de relleno, los CNT han sido considerados como reforzantes únicos para diferentes polímeros, gracias a que presentan sorprendentes propiedades, tales como,

estabilidad térmica de >700 °C en aire, resistencia a tracción de ~ 50 GPa [1], alta relación de aspecto ~ 1000 y una excepcional conductividad eléctrica de $\sim 10^6$ S/m, por lo cual son usados en el desarrollo de nanocompuestos poliméricos conductores eléctricos, modificando la naturaleza aislante de la matriz mediante un fenómeno conocido como percolación eléctrica. En este proceso, existe una red interconectada de nanopartículas conductoras por la cual viajan los electrones libremente a lo largo del nanocompuesto. La concentración crítica de nanorelleno conductor, necesaria para la formación de esta red dentro de la matriz, se conoce como umbral de percolación y se caracteriza por un aumento drástico en la conductividad, en varios órdenes de magnitud, lo cual se atribuye a la formación de la red conductora. También, la incorporación de CNT a la matriz polimérica aumenta notablemente la estabilidad térmica del nanocompuesto [6–9] reflejándose en un incremento de ~ 50 °C en la temperatura inicial de descomposición, gracias a la interacción matriz y nanorelleno, en la que la superficie de la nanoestructura de carbono absorbe los radicales libres (inhibiendo las reacciones de beta-escisión) producto de la descomposición de la matriz y restringe la movilidad de las moléculas poliméricas [6], junto con aumentar la tortuosidad por donde viajan los volátiles producidos durante la descomposición del polímero.

A la fecha, la literatura relacionada con el desarrollo de nanocompuestos poliméricos conductores empleando CNT como nanorelleno, se ha centrado en el uso de polímeros polares, tales como polimetilmetacrilato (PMMA), poliácido acrílico (PAA), poliéster, resina epoxi, poliuretano termoplástico (TPU) y polialcohol de vinilo (PVA) usando la técnica de mezcla en solución, gracias a que se consigue una mayor dispersión del nanorelleno [10], en especial cuando se emplean nanoestructuras de carbono. Sin embargo, lograr una adecuada dispersión de este tipo de nanorellenos, es complejo cuando se trata de polímeros no polares, como lo son las poliolefinas (comúnmente conocidas como polímeros commodities), termoplásticos parcialmente cristalinos obtenidos mediante la polimerización de olefinas, cuyos representantes más importantes son el polietileno (PE) y el polipropileno (PP), que juntos, representan más del 50% de la producción mundial de polímeros. Tanto el PE como el PP, exhiben un buen balance entre propiedades y costo, baja densidad y fácil procesabilidad, además de excelente estabilidad química y propiedades de aislamiento eléctrico. Los electrones en los enlaces covalentes de moléculas orgánicas, tales como el polipropileno, deben permanecer en los átomos y no son libres de moverse a través del material; como resultado, el material es un mal conductor de electricidad [11]. Además, la alta resistencia dieléctrica (240000 V/cm), baja constante dieléctrica (~ 2.3) a 1 kHz y el factor de disipación ($1-3 \cdot 10^{-3}$) a 1 kHz [12], lo hacen útil como material aislante [11]. No obstante, existen estudios enfocados al desarrollo de nanocompuestos poliméricos conductores de PP/CNT [6,13–16], donde el umbral de percolación no supera el 3% en vol. de nanorelleno, reteniendo de esta forma la buena procesabilidad de la matriz y alcanzando una conductividad eléctrica del orden de $\sim 10^{-4}$ S/m [13], la cual es deseable para numerosas aplicaciones, que incluyen dispositivos antiestáticos, capacitores, materiales para escudos de interferencia electromagnética (EMI, por sus siglas en inglés) y sensores [4]. Sin embargo, la gran desventaja de los CNT son los altos costos asociados con los procesos y materias primas que se usan para su obtención, lo que los convierte en un nanomaterial de elevado costo comercial de \sim US\$8/g para nanotubos de carbono multipared (MWNT, por sus siglas en inglés) y \sim US\$170/g para nanotubos de carbono monopared (SWNT, por sus siglas en inglés) [17], y restringe su uso en el desarrollo de nanocompuestos, motivando de esta manera, la síntesis de materiales que sean

económicos comercialmente y que presenten extraordinarias propiedades (eléctricas, térmicas, mecánicas, barrera, entre otras) las cuales puedan ser transferidas fácilmente a la matriz.

Por otro lado, el grafito (G) es la forma más estable del carbono (C) en condiciones estándar [18]. Es un material económico, con una producción mundial anual actualmente de ~1.17 millones de toneladas y un valor aproximado de US\$0.001/g en el 2012 [19]. El G está formado por capas de carbono (con enlace covalente y metálico dentro de cada capa) conocidas como *hojas de grafeno* (Figura 1), que se apilan en una secuencia AB (diferente de la secuencia AB en una estructura cristalina hexagonal compacta o HCP) formando una estructura (3D). Las capas de carbono están unidas por una débil interacción Van der Waals producto del orbital π deslocalizado.

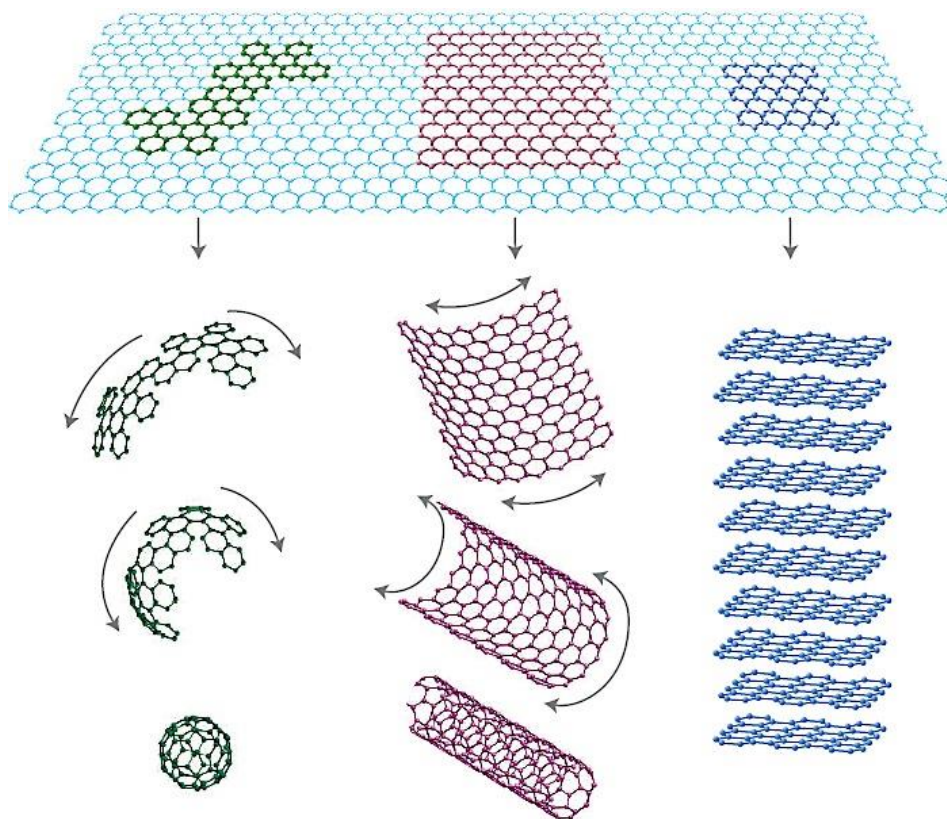


Figura 1. Grafeno (2D), componente estructural de diferentes alótropos de carbono [20]. Lado izquierdo: fullereno; centro: nanotubos; lado derecho: grafito.

Debido a su peculiar estructura laminar y a las débiles interacciones que se producen entre las capas de carbono, el grafito presenta un alto grado de anisotropía, por lo que algunas de sus propiedades varían considerablemente dependiendo de si éstas son medidas a lo largo del plano basal o en la dirección perpendicular a éste. Gracias a la gran cantidad de electrones π deslocalizados que existen entre las láminas, el grafito es un buen conductor eléctrico [21]. Pese a presentar conductividad eléctrica, el grafito ha sido poco utilizado como relleno para conseguir polímeros conductores. Hasta la fecha, los compuestos conductores de polímero/G han utilizado como matriz PE [22], poliéter sulfona (PES) [23], sulfuro de polifenileno (PPS) [23], fluoruro de polivinilideno (PVDF) [24], resina fenólica [25,26] y PP [24,26,27], enfocándose en el desarrollo de placas bipolares en celdas de combustible [23–27], alcanzando conductividades del orden de

$\sim 10^2$ S/m sólo con altos porcentajes de incorporación que superan el $\sim 80\%$ en peso de G micrométrico (20-50 μm). Sin embargo, los estudios únicamente se han enfocado en las propiedades eléctricas de los materiales compuestos, dejando de lado la evaluación de estabilidad térmica, propiedades mecánicas, comportamiento reológico, entre otras.

Las modificaciones al grafito, se ven como nanorellenos que podrían sustituir a los costosos CNT. En particular, el grafeno, una monocapa bidimensional (2D) [20], la cual posee el espesor de sólo un átomo, por lo que es considerado como el material más delgado del mundo. Esta monocapa es formada únicamente por átomos de carbono que están enlazados covalentemente de forma sp^2 , con una estructura análoga al benceno (estructura plana). Sin embargo, la estructura del grafeno difiere de la estructura de compuestos aromáticos policíclicos y su química es totalmente distinta, ya que estructuras como el grafeno, generalmente sufren reacciones de adicción, tales como hidrogenación, oxidación, hidroxilación, entre otros, mientras los compuestos aromáticos sufren reacciones de sustitución electrofílica. La ruptura y formación de enlaces C-C con conjugación sp^2 (plano basal) o enlaces C-H sp^2 (borde), son importantes en la química del grafeno [28]. El grafeno, es ampliamente conocido como el componente estructural básico de los polimorfos de carbono, debido a que puede envolverse para formar una estructura tipo fullereno (0D), enrollarse sobre un eje en el plano para formar los nanotubos (1D) o apilarse para formar el grafito (3D), tal como se mostró en la Figura 1 [20,29]. Entre sus extraordinarias propiedades se destacan su módulo de Young de 1 TPa y su resistencia a tracción de 130 GPa, haciéndolo el material más resistente medido hasta la fecha. Además, posee una conductividad eléctrica de hasta $6 \cdot 10^5$ S/m, y a diferencia de los CNT, la quiralidad no es un factor que afecte su conductividad. Estas propiedades junto con su extremadamente alta área superficial (teórica) de 2630 m^2/g e impermeabilidad a gases, muestran un gran potencial para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos y poder así incrementar las propiedades de la matriz [29].

El notable descubrimiento de la monocapa de grafeno a través de exfoliación mecánica (método “Scotch-tape”) del grafito en bulk por Geim y Novoselov en el 2004 impulsó el tremendo interés investigativo sobre este material relacionando sus propiedades y aplicaciones [30]. En el 2006 fue sintetizada por primera vez una monocapa de grafeno utilizando la deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) epitaxial [31]. Aunque estas rutas permiten un ensamble exacto de dispositivos y el grafeno conseguido (libre de defectos en su estructura) principalmente se utiliza para propiedades generales de caracterización [32], son poco eficaces para la fabricación de grafeno a gran escala. La vía química en solución es una aproximación práctica para producir en masa materiales como el grafeno, donde los enlaces sp^2 son rotos y nuevos enlaces son hechos para formar grupos funcionales dentro de la estructura [28]. La modificación de la estructura rígida y plana del grafeno es un desafío, debido a la necesidad de superar el principal obstáculo relacionado con la alta barrera de energía, producto de la unión dentro de las capas y las fuerzas Van der Waals entre capas, requiriendo así usualmente alta temperatura o especies energéticas para completar las reacciones [28]. Hasta la fecha, los esfuerzos químicos para la obtención del grafeno mediante la exfoliación de grafito se han enfocado principalmente en la intercalación, oxidación-reducción, el uso de surfactantes o combinación de los diferentes procesos.

El método comúnmente empleado para exfoliar el grafito se basa en la utilización de fuertes agentes oxidantes capaces de producir óxido de grafito (GO, por sus siglas en inglés), donde cada capa de GO es esencialmente una hoja de grafeno oxidado comúnmente conocido como *óxido de grafeno* [33]. El GO consiste de regiones gráficas intactas intercaladas con carbono hibridado de forma sp^3 conteniendo grupos funcionales hidroxilo (-OH) y epóxido (COC) en la superficies superior e inferior de cada hoja y carbono hibridado de forma sp^2 conteniendo grupos carboxilo (-COOH) y carbonilo (-CO) principalmente en los bordes de la hoja [34–36], tal como se muestra en la Figura 2. El GO fue sintetizado por primera vez en 1859 por Brodie mediante la adición de una porción de clorato de potasio ($KClO_3$) a una suspensión de grafito en ácido nítrico (HNO_3) fumante. En 1898, Staudenmaier mejoró el procedimiento usando ácido sulfúrico, así como ácido nítrico fumante y adicionó clorato en múltiples alícuotas en el transcurso de la reacción. Este pequeño cambio en el procedimiento hizo que la producción de GO altamente oxidado en un solo recipiente de reacción fuese una vía mucho más práctica [37]. En 1958, Hummers reportó el método más usado hasta la fecha, donde el grafito se oxida mediante el tratamiento con permanganato de potasio ($KMnO_4$) y nitrato de sodio ($NaNO_3$) en ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado [38], teniendo total cuidado de mantener bajas temperaturas ($\sim 0^\circ C$) durante la reacción de oxidación. Aunque este método representa una vía no controlable para funcionalizar covalentemente el plano basal del grafeno, debido a que el óxido de grafeno es cortado en pequeñas piezas con numerosos agujeros en su superficie [28], se han desarrollado varios métodos para optimizar la síntesis del óxido de grafeno buscando disminuir los defectos en la estructura. Estos métodos optimizados disminuyen el contenido de $NaNO_3$ o lo excluyen totalmente [37] e incrementan el contenido de $KMnO_4$ [10,35,39–41].

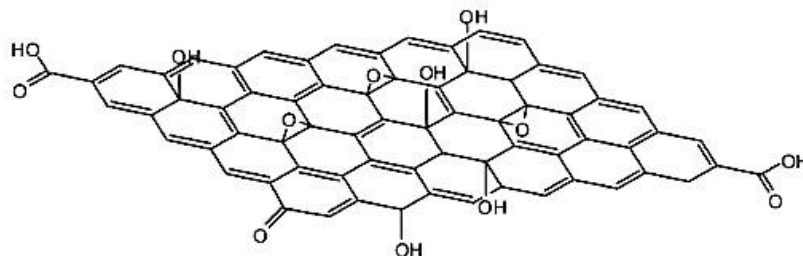


Figura 2. Óxido de Grafito (GO) [35].

La presencia de los grupos funcionales vuelve al GO térmicamente inestable [29,32]. La oxidación del grafito a GO rompe la estructura de hibridación sp^2 de hojas de grafeno apiladas, generando defectos que se manifiestan como claras arrugas en la pila de hojas e incrementa la distancia entre hojas adyacentes desde 3.35 Å en polvo de grafito hasta 6.8 Å en polvo de GO, aproximadamente. Este incremento en distancia, varía de manera significativa (entre 6 Å y 10 Å, aproximadamente) dependiendo de la cantidad de agua intercalada dentro de la estructura de hojas apiladas [29] y reduce las fuerzas de interacción entre hojas, facilitando la posterior exfoliación del GO. Por ejemplo, cuando el GO sufre exposición a bajo nivel de ultrasonido en agua, se pueden obtener hojas de óxido de grafeno individuales [42]. El GO es un aislante eléctrico debido a que destruye la estructura electrónica deslocalizada del grafito y se imparten grupos funcionales oxigenados en su superficie [34]. La reducción del óxido de grafeno restaura la conductividad eléctrica del grafeno, siendo necesarios la adición de agentes químicos de reducción en un medio adecuado o un tratamiento térmico (choque térmico) que remuevan tales grupos funcionales [32] y exfolien la estructura

(aumentando el área superficial) para producir material a gran escala, estructuralmente similar al grafeno prístino a escala local [34]. Las hojas de grafito prístino son atómicamente planas con un espesor de ~ 0.34 nm, las hojas de óxido de grafeno son más gruesas debido al ligero desplazamiento de los átomos de carbono hibridados de forma sp^3 por encima y por debajo del plano original de grafeno y la presencia de átomos de oxígeno covalentemente unidos.

En la reducción química del GO se produce una dispersión estable seguida de la reducción química de las hojas de óxido de grafeno. Para conseguir dispersiones estables se usan solventes tales como agua, alcohol y otros solventes próticos (que contienen un enlace OH o NH) combinados con sonicación o una larga agitación. Alternativamente, el GO puede ser exfoliado en disolventes apróticos polares, por reacción con compuestos orgánicos, tales como isocianato (NCO^-) y octadecilamina ($C_{18}H_{39}N$) o tratado con agentes tensioactivos. El GO se reduce químicamente produciendo grafeno químicamente reducido (CRG, por sus siglas en inglés) usando hidracina (N_2H_4), dimetilhidracina ($C_2H_8N_2$), borohidruro de sodio ($NaBH_4$) seguido de hidracina, hidroquinona ($C_6H_6O_2$) u óxido de titanio (TiO_2) irradiado con UV [29]. La razón del restablecimiento de la red del grafeno conjugado puede atribuirse a la vía de reacción propuesta por Stankovich et al. usando hidracina [43], como se muestra en la Figura 3.

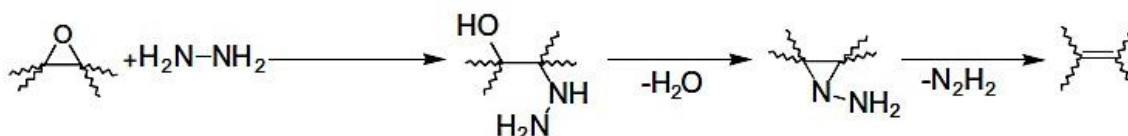


Figura 3. Ruta de reacción propuesta para la reducción de epóxido con hidracina [43].

A pesar que la reducción química del óxido de grafeno proporciona una ruta eficiente para la producción de CRG, la naturaleza peligrosa y el alto costo de los productos químicos utilizados en la reducción pueden limitar su aplicación [29].

La reducción térmica es la otra vía para reducir GO a óxido de grafeno térmicamente reducido (TrGO, por sus siglas en inglés) mediante un tratamiento térmico que elimina los grupos funcionales oxigenados de las superficies del óxido de grafeno. Generalmente para exfoliar y reducir el GO es necesario un choque térmico a altas temperaturas que pueden variar entre los 600 °C y 1050 °C, usando atmósferas inertes, tales como argón (Ar) o nitrógeno (N) [35,44–46] con tiempos de exposición que no superan los 60 s, aunque también puede ocurrir reducción térmica a bajas temperaturas (200 - 300 °C) usando atmósfera de hidrógeno (H) o Ar con mayores tiempos de exposición [47,48]. En la reducción térmica los grupos funcionales oxidados son eliminados en forma de dióxido de carbono (CO_2). La exfoliación ocurre cuando la tasa de descomposición de los sitios epóxido e hidroxilo del GO, supera la tasa de difusión de los gases desprendidos, produciendo de este modo presiones que exceden las fuerzas Van der Waals que mantienen unidas las hojas de grafeno [29]. Evaluando numéricamente la constante de Hamaker (directamente relacionada con las fuerzas Van der Waals), la presión requerida para separar las hojas del GO es de 2.5 MPa, mientras que la presión generada durante la exfoliación es 1-2 órdenes de magnitud mayor [36], por lo que la exfoliación térmica conduce a una expansión volumétrica de 100-300 veces, produciendo nanoplaquetas de TrGO de baja densidad en bulk [29], formadas por un apilamiento de pocas (no más de 10) hojas de grafeno. La eliminación de los grupos de

óxido y la evaporación del agua puede causar una pérdida de masa alrededor del 30% [36], dejando vacantes (como se observa en la Figura 4) y defectos estructurales (arrugas) que pueden afectar a las propiedades mecánicas y eléctricas del óxido de grafeno reducido. Sin embargo, las conductividades bulk de los productos están entre $\sim 10^3$ - 10^4 S/m, sugiriendo la reducción efectiva del GO y la restauración de la estructura electrónica en el material [36]. La ventaja de la reducción térmica radica en la habilidad de producir hojas de grafeno modificado sin la necesidad de dispersar en solvente. El TrGO tiene una relación de C/O de $\sim 10/1$ mientras para el GO es 2/1. Esta relación puede incrementarse hasta 660/1 a través de un tratamiento térmico a mayor temperatura (1500 °C) o aumentando el tiempo de exposición [29].

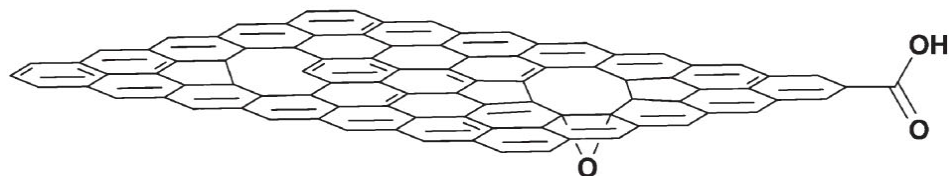


Figura 4. Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido (TrGO) [40].

2.3 Compuestos Poliméricos Basados en Derivados del Grafito

Debido a sus extraordinarias características el TrGO es un material de relleno ideal para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos funcionales usados en muchas aplicaciones. Sin embargo lograr una dispersión adecuada dentro de polímeros no polares, como por ejemplo el PP, es complejo. Para lograr una dispersión uniforme del GO reducido dentro de la matriz polimérica, el mezclado en solución es una estrategia ideal cuando los polímeros pueden disolverse en disolventes orgánicos polares comunes. Hasta la fecha, se han desarrollado nanocompuestos de poliestireno (PS)/grafeno exfoliado, utilizando GO tratado con fenil isocianato (C_6H_5NCO) y utilizando N,N-Dimetilformamida (DMF) como disolvente [49]. Sin embargo, cuando se trata de los nanocompuestos basados en PP/TrGO, la técnica de mezcla en solución se vuelve compleja, puesto que el PP es soluble en disolventes como el xileno y el triclorobenceno por encima de 120 °C. Se ha usado el método de polimerización *in situ* con catalizadores Ziegler Natta para crear con éxito nanocompuestos PP/GO [50], pero sin investigar las propiedades mecánicas y térmicas del nanocompuesto obtenido. También, el método de polimerización *in situ* con catalizadores metallocenos ha permitido el desarrollo de nanocompuestos PP/TrGO con conductividad eléctrica ($3.4 \cdot 10^{-3}$ S/m) y aumento de estabilidad térmica (~ 20 °C) con porcentajes de incorporación cercanos al 20% en peso [51,52]. El desarrollo de nanocompuestos de PP/grafito totalmente exfoliado por la técnica de pulverización de corte en estado sólido (SSSP, por sus siglas en inglés) [53,54], favorece un aumento de $\sim 100\%$ en el módulo de Young con respecto al PP puro, con la incorporación de 2.5% en peso de grafito. Otra vía para la preparación de nanocompuestos es la tecnología látex, la cual se ha aplicado con éxito en la incorporación de grafeno modificado a una matriz de PP, consiguiendo incrementos sustanciales en las propiedades mecánicas y la conductividad eléctrica [10]. Por otro lado, la técnica de mezclado en estado fundido permite una adecuada dispersión o intercalación de GO y el TrGO. Una gran variedad de compuestos poliméricos reforzados con derivados del grafito tales como, PMMA/TrGO, PP/grafeno, etileno-2,6-naftalato (PEN)/GO, policarbonato (PC)/grafeno, entre otros, han sido desarrollados por este método [36]. El alto rendimiento en la producción de TrGO puede ser una opción

apropiada para la producción a escala industrial (mediante el mezclado en fundido) de compuestos poliméricos basados en este tipo de relleno [35,36,44,45]. La pérdida de grupos funcionales en la reducción térmica puede ser un obstáculo en la obtención de una dispersión homogénea en la matriz polimérica fundida, especialmente en polímeros no polares [36]. Sin embargo, se ha reportado un exitoso desarrollo de nanocompuestos de PP/TrGO mediante el mezclado en fundido, con aumento en propiedades mecánicas, estabilidad térmica (con sólo un 5% en peso), y propiedades barrera (con sólo 3% en vol. de nanorelleno) [35,36,55].

Por lo tanto, los rellenos a base de carbono, tales como el grafeno, GO o el TrGO, gracias a sus bajos costos (~US\$0.003/g) [17] y excelentes propiedades, surgen como una alternativa prometedora para usarse en el desarrollo de compuestos poliméricos multifuncionales que posean conductividad eléctrica [35,51,52,55], estabilidad térmica [6,10,27,52,55] y alto módulo de Young [10,17,34–36,54], gracias a que gran parte de las elevadas propiedades (eléctricas, térmicas y mecánicas) de estos rellenos pueden ser transferidas con facilidad a la matriz polimérica usando bajos porcentajes de incorporación (0.5-5% en peso) [34], atrayendo la atención de los investigadores a nivel mundial que buscan sustituir a los costosos CNT.

Las propiedades reológicas de compuestos poliméricos a base de rellenos de carbono, específicamente compuestos poliméricos con CNT, han sido ampliamente investigados y discutidos en la literatura [6,14,22,56–66], ya que los métodos reológicos pueden detectar la presencia de estructuras complejas (así como una estructura percolada). Sin embargo, ha sido poco abordada la dependencia de los parámetros viscoelásticos en la concentración de otros rellenos a base de carbono tales como G [54,67,68] o el TrGO [6,68–71].

Ha sido reportado que una forma de recuperar y/o aumentar la conductividad eléctrica en nanocompuestos poliméricos conductores con CNT, es mediante el tratamiento térmico de recocido (annealing), el cual consiste en aumentar la temperatura por encima de la temperatura de fusión de la matriz. Los nanocompuestos son típicamente sistemas no brownianos debido a la alta viscosidad de la matriz y la geometría extendida de las nanopartículas. Sin embargo, aunque las difusiones de traslación y rotación pueden ser limitadas, las partículas son capaces de reorientarse debido a la viscoelasticidad de la matriz polimérica [62] y a los potenciales de atracción (potenciales Lennard-Jones) existentes entre los nanorellenos [72]. La relajación de las cadenas poliméricas a altas temperaturas de recocido facilitará la reorganización de los nanorellenos dispersados, disminuyendo la distancia entre CNT, aumentando la conductividad [62] y por lo tanto consiguiendo una disminución en el umbral de percolación, tal como se ha observado en materiales nanocompuestos de polímero/CNT [13,62]. La temperatura y el tiempo de recocido son variables críticas en el tratamiento térmico. A mayores temperatura y tiempo de tratamiento, se disminuye el umbral de percolación, siempre y cuando el volumen del nanorelleno conductor sea suficiente para garantizar la formación de la red interconectada [62]. Sin embargo, no se ha reportado en la literatura el efecto de este tipo de tratamiento térmico sobre la conductividad eléctrica de compuestos poliméricos con rellenos obtenidos a partir de la modificación del G, como por ejemplo TrGO.

2.4 Nanocompuestos Híbridos

Otra alternativa para incrementar sustancialmente las propiedades y abaratar costos en los materiales nanocompuestos es mediante el desarrollo de mezclas híbridas, a partir de la incorporación de un segundo relleno a las mezclas binarias de polímero/CNT, buscando crear sinergia entre los componentes y potencializar las propiedades del material resultante. Se ha reportado la utilización de partículas eléctricamente inertes como segundo relleno, así como, carbonato de calcio (CaCO_3), talco, wollastonita, montmorillonita (Cloisite 15A), sílice (SiO_2), entre otras, para reducir el espacio disponible entre los nanorellenos conductores y poder formar una estructura percolada (red interconectada) con mayor facilidad, consiguiendo conductividad eléctrica a un menor umbral de percolación. Esta teoría es conocida como teoría de volumen libre [73]. También, han sido utilizadas como segundo relleno, nanopartículas conductoras de plata (AgNP), cobre (CuNP), negro de humo (CB, por sus siglas en inglés) y micropartículas de acero inoxidable (SS316L). Sin embargo, la conductividad eléctrica de los compuestos híbridos depende principalmente de la razón de aspecto de la segunda fase y no tanto de su naturaleza conductora o aislante [13]. Los compuestos híbridos preparados hasta la fecha se basan en PP/CNT/CuNP [13], PP/CNT/ SiO_2 [13], PP/CNT/ Cloisite 15A [13], PP/CNT/CB [16], PP/CNT/G/SS316L [18], PP/CNT/ CaCO_3 [73], PP/CNT/AgNP [74], epoxy/CNT/arcilla [75], nylon 6 (PA6)/CNT/arcilla [76] y PP/CNT/GO [77], centrándose principalmente en la evaluación de propiedades eléctricas y algunas propiedades mecánicas, dejando de lado el comportamiento reológico y estabilidad térmica de los compuestos híbridos.

Por otra parte, aunque la tendencia a aumentar la conductividad eléctrica por causa del recocido es bien conocida para mezclas binarias de polímero/CNT, los efectos causados por este tratamiento térmico en nanocompuestos híbridos sólo se ha reportado para mezclas de PP/CNT/CuNP, PP/CNT/Cloisite 15A y PP/CNT/ SiO_2 [13].

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se muestra la metodología aplicada para el desarrollo de la investigación, así como también los detalles experimentales de los diferentes procedimientos y técnicas empleadas. *Grosso modo*, en la Figura 5 se esquematiza la propuesta metodológica abordada para el desarrollo de la presente tesis doctoral.

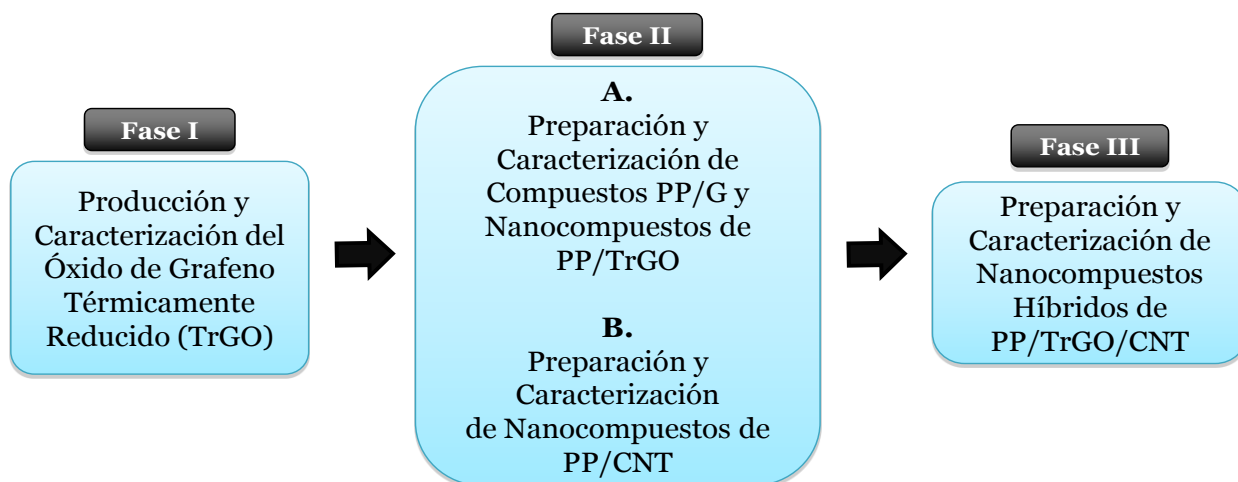


Figura 5. Esquema de la metodología desarrollada en la investigación.

Como matriz se utilizó un polipropileno grado comercial (PH0130) obtenido de Petroquim S.A. Chile, el cual tiene un índice de fluidez en fundido de 1.7 g/10 min (2.16 kg/230 °C) (Norma ASTM D-1238/95). El polvo fino de grafito (G) extra puro con un tamaño de partícula de <math><50 \mu\text{m}</math>, el ácido sulfúrico (98.08%, H_2SO_4), el permanganato de potasio (99%, KMnO_4), el ácido hidrociorhídrico (32%, HCl) y el nitrato de sodio (99.5%, NaNO_3) obtenidos de Merck (Germany) y usados como se reciben. El peróxido de hidrógeno (5%, H_2O_2) fue comprado a Kadus S.A. Nanotubos de carbono multipared-MWCNT (Baytubes C150P) obtenidos de Bayer Material Science AG (Germany). Según la ficha técnica suministrada por Bayer los MWCNT tiene una pureza mayor a 95%, un número de paredes entre 2 y 15, un diámetro externo medio de 13–16 nm, y un diámetro interno medio de 4 nm, longitud entre 1 y >10 μm , y una densidad bulk alrededor de 150 kg/m^3 .

3.1 Fase I. Producción del Óxido de Grafeno Térmicamente Reducido (TrGO)

Esta fase contempla la modificación del grafito mediante el proceso de oxidación en solución, implementando el método Hummers modificado y un posterior tratamiento térmico de reducción a altas temperaturas.

3.1.1 Modificación del Grafito

Se obtuvo óxido de grafito térmicamente reducido (TrGO) a partir de la modificación de grafito, de acuerdo al siguiente proceso experimental.

3.1.1.1 Procedimiento Experimental

El óxido de grafeno térmicamente reducido (TrGO) fue preparado mediante un proceso en dos pasos, el cual consiste en oxidación, y una posterior reducción térmica, usando G como materia prima. Se empleó el proceso de oxidación en solución de Hummers y Offeman para oxidar el grafito [38]. El primer paso, es una oxidación del grafito con KMnO_4 y NaNO_3 en ácido sulfúrico concentrado. Esta oxidación se realiza usando 250 ml de H_2SO_4 concentrado por 10 g de grafito como medio de dispersión. A la dispersión agitada se le adiciona 5 g de NaNO_3 y 30 min después de agitación es enfriada a 0 °C usando un baño frío. Después 30 g de KMnO_4 es adicionado durante 4 h. Cuando la adición es completada, la dispersión resultante es agitada a temperatura ambiente por 1.5 h. La reacción es terminada vertiendo la dispersión dentro de 0.5 L de agua y adicionando 450 ml de H_2O_2 (5% peso) hasta que el exceso de KMnO_4 es destruido. El GO se separó por filtración y se lavó con HCl acuoso y subsecuentemente fue lavado con agua. El GO purificado fue secado en vacío a 110 °C durante 10 h. En el segundo paso, el GO seco fue térmicamente reducido (para proporcionar TrGO) en atmósfera de nitrógeno mediante un rápido calentamiento del GO a ~600 °C durante 40 s usando un reactor de cuarzo calentado en un horno de tubo vertical. El TrGO fue obtenido como un polvo negro de muy baja densidad bulk. El choque térmico es el principal requerimiento para lograr la exfoliación del GO.

3.1.2 **Caracterización de Materiales**

Los materiales preparados de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.1.1 se caracterizan mediante diferentes técnicas para obtener información sobre la estructura y morfología, que permitan evidenciar el proceso de modificación del grafito. Para tal efecto se emplean diferentes técnicas de caracterización, tales como:

3.1.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos x (XRD, por sus siglas en inglés), se realiza en un difractómetro Siemens D-5000 con un sistema de difracción con detector de centelleo y geometría Bragg-Brentano que funciona con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ filtrada con un monocromador de grafito ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 kV y 30 mA en el rango 2θ de 2-80° a una tasa de barrido de 0,02°/s.

3.1.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las observaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se realizan en un microscopio FEI-Quanta 250, operado en modo de alto vacío a 20 kV (FCFM-Universidad de Chile).

3.2 **Fase II. A. Preparación de Compuestos de PP/G y Nanocompuestos de PP/TrGO**

Durante esta fase experimental se realiza la preparación de compuestos de PP/G y nanocompuestos de PP/TrGO, mediante mezclado en fundido y un posterior tratamiento de recocido a 190 °C. En esta etapa se tuvo como objetivo evaluar el efecto

de la modificación del G sobre el comportamiento eléctrico, térmico y mecánico de los compuestos de PP. Para tal efecto esta etapa contempló las siguientes actividades y su correspondiente procedimiento experimental.

3.2.1 Desarrollo de Materiales

En esta etapa se desarrollan compuestos poliméricos de polipropileno con G, y nanocompuestos de PP con TrGO, de acuerdo al siguiente procedimiento experimental.

3.2.1.1 Procedimiento Experimental

Los compuestos de PP/G y nanocompuestos de PP/TrGO se preparan mediante mezclado en fundido en un mezclador discontinuo Brabender Plasti-Corder (Brabender-Germany) de doble tornillo (capacidad 40 cm³) a 190 °C y 110 rpm. La concentración de rellenos varió de 0 a 25% en vol. de G para los compuestos de PP/G y de 0 a 12.5% en vol. de TrGO para los nanocompuestos de PP/TrGO. Primero, la mitad de polímero con el antioxidante (polvo) es adicionada al mezclador (operado a 110 rpm). Luego de aproximadamente 2 minutos (para fundir el polímero), el relleno fue adicionado durante 3 minutos. Finalmente, el resto de PP fue adicionado y la velocidad de mezclado se mantuvo constante a 110 rpm por 10 minutos más, proporcionando un tiempo total de mezclado de 15 minutos. Luego se realiza un prensado de las muestras en fundido usando una prensa hidráulica HP (con sistema de calentamiento, modelo D-50, y sistema de enfriamiento por agua) a 5000 kPa y 190 °C durante 3 y 30 minutos, para obtener materiales compuestos con y sin recocido, respectivamente.

3.2.2 Caracterización

Los materiales preparados de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.2.1 se caracterizan mediante diferentes técnicas para obtener información sobre la estructura y morfología de los compuestos, que permitan evidenciar el proceso de modificación del grafito. Para tal efecto se emplean diferentes técnicas de caracterización, tales como:

3.2.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), se realizan en un microscopio Tecnai F20 FEG-S/TEM operado a 120 kV, equipado con un sistema de análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) (FCFM-Universidad de Chile). Los cortes ultrafinos de ~70 nm se obtienen mediante la reducción de las muestras con un ultra-microtomo Sorvall Porter-Blum MT2-B equipado con una cuchilla de diamante Diatome (Facultad de Medicina-Universidad de Chile).

3.2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las observaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se realizan en un microscopio FEI-Quanta 250, operado en modo de alto vacío a 20 kV (FCFM-Universidad de Chile).

3.2.2.3 Conductividad Eléctrica

Se utilizó el método de dos puntos estándar para realizar las mediciones de resistividad eléctrica, usando diferentes megómetros (Megger BM11 con voltaje máximo de 1200 V, y AEMC 1060 con un voltaje máximo de 5000 V) (Unidad de Ensayos Eléctricos, Sección Especialidades, División de Inspección de Obras-IDIEM) de acuerdo a la conductividad de las muestras. Para cada valor de conductividad, se preparan por lo menos cuatro muestras. Para estas pruebas, se utilizan probetas de 40x16 mm² y 2 mm de espesor.

3.2.2.4 Análisis Termo-Gravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica se realiza bajo un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) en un TG209F1-Libra (NETZSCH), en atmósferas inerte (N₂) y aire, a una tasa de calentamiento de 20 °C/min en un rango de temperatura de 30 a 700 °C.

3.2.2.5 Análisis de Tracción

Las propiedades mecánicas a tracción son medidas en un dinamómetro HP D500 según la norma ASTM D638, a una tasa de desplazamiento de 50 mm/min a 23 ± 2 °C. Las muestras son probetas del tipo I según norma, con 1 mm de espesor.

3.2.2.6 Reología Dinámica

Las medidas de comportamiento reológico en fundido son realizadas en un reómetro ARES-G2, TA-Instruments, bajo una configuración de placas paralelas con radio de 25 mm, haciendo un barrido de frecuencia isothermal a 190 °C en un rango de frecuencias entre 100-0.01 rad/s. Todas las mediciones se realizan en un régimen lineal, con una amplitud de deformación $\gamma_0=3\%$, y en atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación oxidativa.

3.3 Fase II. B. Preparación de Nanocompuestos de PP/CNT

Durante esta fase experimental se realiza la preparación de nanocompuestos de PP/CNT mediante mezclado en fundido y un posterior tratamiento de recocido a 190 °C. En esta etapa se tuvo como objetivo comparar el efecto del tipo de relleno a base carbono (CNT, G, y TrGO) sobre el comportamiento eléctrico, térmico y mecánico de los compuestos de PP. Para tal efecto esta etapa contempló las siguientes actividades y su correspondiente procedimiento experimental.

3.3.1 Desarrollo de Materiales

En esta etapa se desarrollan nanocompuestos poliméricos de polipropileno con CNT, de acuerdo al siguiente procedimiento experimental.

3.3.1.1 Procedimiento Experimental

Los nanocompuestos de PP/CNT se preparan mediante mezclado en fundido en un mezclador discontinuo Brabender Plasti-Corder (Brabender-Germany) bajo las mismas condiciones de procesamiento descritas en la sección 3.2.1.

3.3.2 **Caracterización**

Los materiales preparados de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.2.1 se caracterizan mediante diferentes técnicas para obtener información sobre la estructura y morfología de los compuestos, que permitan evidenciar el proceso de modificación del grafito. Para tal efecto se emplean diferentes técnicas de caracterización, tales como:

3.3.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), son hechas en un microscopio Tecnai F20 FEG-S/TEM operado a 120 kV, equipado con un sistema de análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) (FCFM-Universidad de Chile). Los cortes ultrafinos de ~70 nm se obtienen mediante la reducción de las muestras con un ultra-microtomo Sorvall Porter-Blum MT2-B equipado con una cuchilla de diamante Diatome (Facultad de Medicina-Universidad de Chile).

3.3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las observaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se realizan en un microscopio FEI-Quanta 250, operado en modo de alto vacío a 20 kV (FCFM-Universidad de Chile).

3.3.2.3 Conductividad Eléctrica

Se utilizó el método de dos puntos estándar para realizar las mediciones de resistividad eléctrica, usando diferentes megómetros (Megger BM11 con voltaje máximo de 1200 V, y AEMC 1060 con un voltaje máximo de 5000 V) (Unidad de Ensayos Eléctricos, Sección Especialidades, División de Inspección de Obras-IDIEM) de acuerdo a la conductividad de las muestras. Para cada valor de conductividad, se preparan por lo menos cuatro muestras. Para estas pruebas, se utilizan probetas de 40x16 mm² y 2 mm de espesor.

3.3.2.4 Análisis Termo-Gravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica se realiza bajo un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) en un TG209F1-Libra (NETZSCH), en atmósferas inerte (N₂) y aire, a una tasa de calentamiento de 20 °C/min en un rango de temperatura de 30 a 700 °C.

3.3.2.5 Análisis de Tracción

Las propiedades mecánicas a tracción son medidas en un dinamómetro HP D500 según la norma ASTM D638, a una tasa de desplazamiento de 50 mm/min a 23 ± 2 °C. Las muestras son probetas del tipo I según norma, con 1 mm de espesor.

3.3.2.6 Reología Dinámica

Las medidas de comportamiento reológico en fundido son realizadas en un reómetro ARES-G2, TA-Instruments, bajo una configuración de placas paralelas con radio de 25 mm, haciendo un barrido de frecuencia isothermal a 190 °C en un rango de frecuencias entre 100-0.01 rad/s. Todas las mediciones se realizan en un régimen lineal, con una amplitud de deformación $\gamma_0=3\%$, y en atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación oxidativa.

3.4 Fase III. Preparación de Nanocompuestos Híbridos de PP/TrGO/CNT

Durante esta fase experimental se propone realizar la preparación de nanocompuestos híbridos a partir de PP/TrGO/CNT mediante mezclado en fundido y un posterior tratamiento de recocido a 190 °C. En esta etapa se tuvo como objetivo determinar cuál es el efecto de adicionar CNT a una mezcla binaria de PP/TrGO, evaluando el comportamiento eléctrico, térmico y mecánico de los compuestos. Para tal efecto esta etapa contempló las siguientes actividades y su correspondiente procedimiento experimental.

3.4.1 Desarrollo de Materiales

En esta etapa se desarrollan nanocompuestos poliméricos híbridos de polipropileno con TrGO y CNT, de acuerdo al siguiente procedimiento experimental.

3.4.1.1 Procedimiento Experimental

Los materiales híbridos de PP/TrGO/CNT se preparan mediante mezclado en fundido en un mezclador discontinuo Brabender Plasti-Corder (Brabender-Germany) de manera similar a las mezclas de PP/G, PP/TrGO y PP/CNT. Primero se añade la mitad de PP a la mezcladora, dos minutos después se añade la cantidad adecuada de TrGO (1 y 2% en vol.) durante 1.5 minutos y finalmente se añade la cantidad deseada de CNT (de 0 a 2% en vol.) durante 1.5 minutos. En este caso, se utilizan las mismas condiciones de proceso de las mezclas binarias y el tiempo total para la mezcla fue también de alrededor 15 minutos. Del mismo modo, se realiza un prensado de las muestras en fundido usando una prensa hidráulica HP a 5000 kPa y 190 °C durante 3 y 30 minutos, para obtener materiales compuestos con y sin recocido, respectivamente.

3.4.2 Caracterización

Los materiales preparados de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.4.1 se caracterizan mediante diferentes técnicas para obtener información sobre la estructura y morfología de los compuestos, que permitan evidenciar el proceso de

modificación del grafito. Para tal efecto se emplean diferentes técnicas de caracterización usadas en las secciones 3.1.2, 3.2.2 y 3.3.2.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Modificación del Grafito

Con el fin de obtener TrGO, el grafito fue tratado mediante un proceso de oxidación (para obtener GO) y una posterior reducción térmica. La Figura 6 muestra que el GO se expande significativamente durante un rápido tratamiento térmico (choque térmico) como se ha reportado previamente [29,35,78]. Este proceso de exfoliación ocurre cuando una alta presión es generada por la evolución de gas (CO_2) debido a la descomposición de los sitios epóxido e hidroxilo del GO, produciendo presiones de gas que exceden las fuerzas Van der Waals entre hojas de óxido de grafeno [29,44].

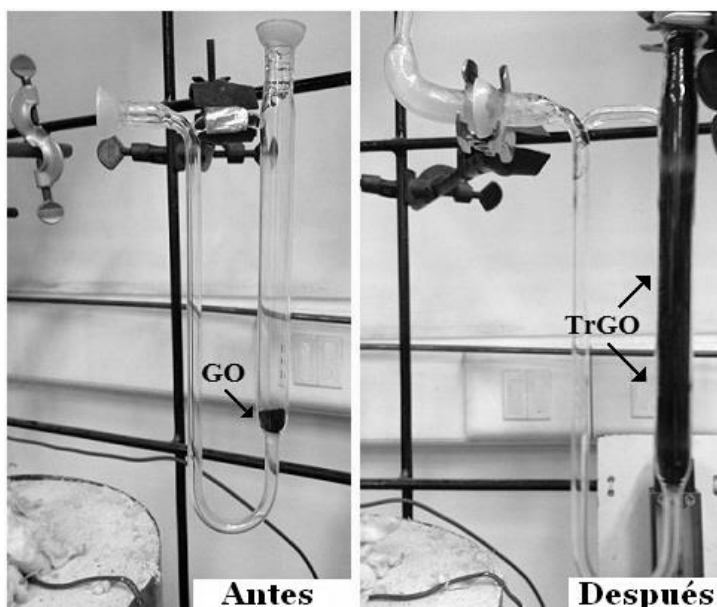


Figura 6. Reducción térmica del GO formando TrGO. GO (en un reactor de cuarzo) antes (izquierda) y después (derecha) de un rápido calentamiento a 600 °C.

La difracción de rayos x nos permite detectar la distancia interlamina entre las hojas de grafeno y además confirmar el estado de exfoliación del TrGO. La Figura 7 muestra que el G posee un agudo pico de difracción (002) a $2\theta = 26.44^\circ$, el cual corresponde a un espaciado interlamina de 3.4 Å. Después de la oxidación, este pico se reduce significativamente y cambia a $2\theta = 10.98^\circ$, indicando que la distancia entre hojas se incrementa hasta 8.1 Å, debido a la intercalación de grupos funcionales que contienen oxígeno o humedad absorbida [10,39,41,78]. Después de la rápida reducción térmica, la desaparición del pico de difracción del GO indica exitosa exfoliación del TrGO [39,40,78] o que es amorfo.

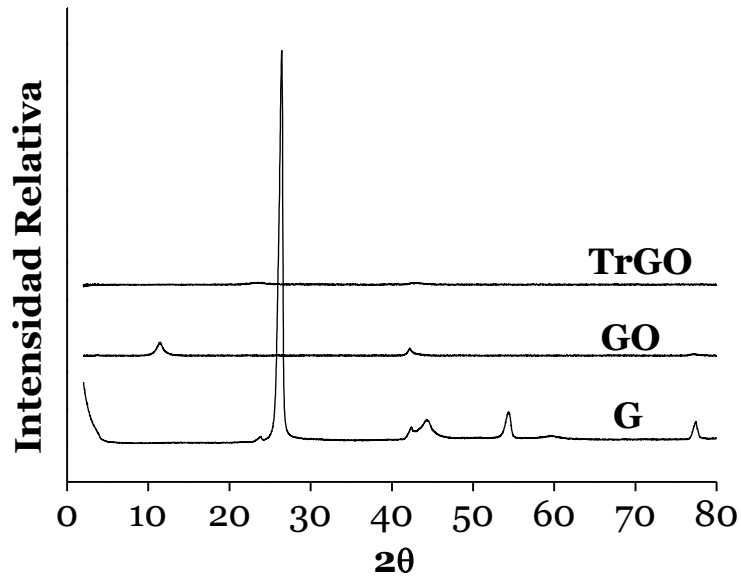


Figura 7. Patrones DRX del G, GO y TrGO.

Los cambios en la distancia interlaminar y también en la morfología de los derivados de grafito son confirmados por imágenes SEM mostradas en la Figura 8. Tanto las partículas de grafito sin modificar, como las del GO tiene una estructura laminar apilada muy similar. Sin embargo, luego del choque térmico existe una expansión volumétrica relevante, resultando en una morfología de acordeón y una estructura arrugada típica sólo para el TrGO [34,35].

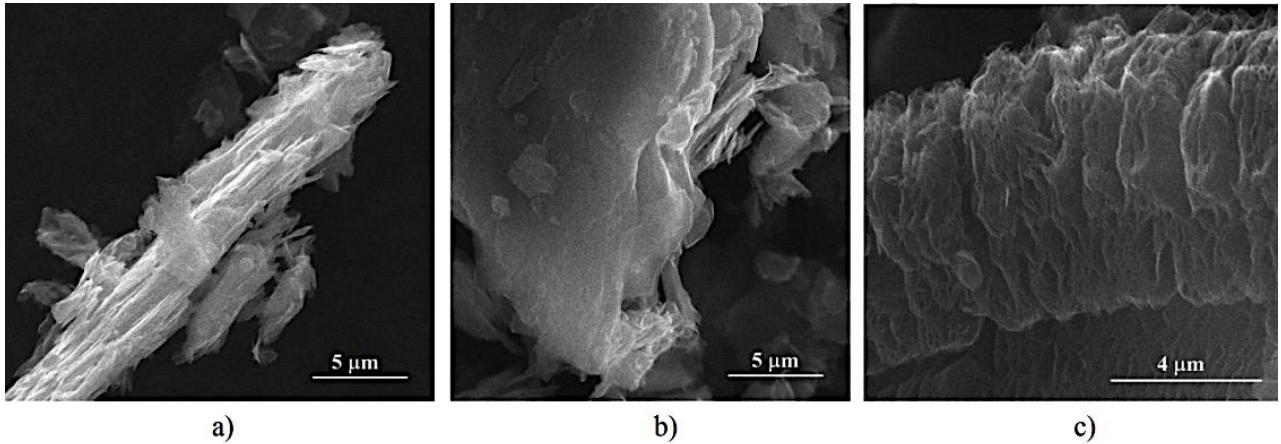


Figura 8. Imágenes SEM del grafito y sus modificaciones. a) G; b) GO; y c) TrGO.

4.2 Morfología de Compuestos de Polipropileno con Rellenos a Base de Carbono

Se evaluó mediante TEM, la microestructura de los compuestos de PP (con los rellenos a base carbono), preparados mediante mezclado en fundido. La Figura 9 muestra las diferentes morfologías obtenidas dependiendo de la partícula usada. En el compuesto, los CNT (Figura 9(a)) están presentes en forma de agregados con un tamaño de ~570 nm o *bundles*, bien distribuidos dentro de la matriz polimérica, aunque algunos pequeños puentes formados por pocos CNT individuales también son observados [13].

Es evidente que las estructuras presentes están interconectadas de forma continua a través del polímero por medio de estos CNT aislados formando una red (red de percolada) como se ha reportado previamente [13,79]. La Figura 9 (b) muestra una imagen del compuesto de PP con partículas de G con tamaño micrométrico, teniendo una estructura laminar densa. Una estructura menos densa es observada en los compuestos basados en TrGO como se muestra en la Figura 9 (c), donde nanoplaquetas de grafeno arrugadas (producto de la reducción térmica) están intercaladas debido a la presencia de la matriz polimérica. Además, el polímero es capaz de destruir las aglomeraciones, y partículas de menos de 1 micrómetro son principalmente observadas. La Figura 9 (d) muestra un incremento en la dispersión de la estructura arrugada de TrGO [34,35], por la adición simultánea de CNT [13,79].

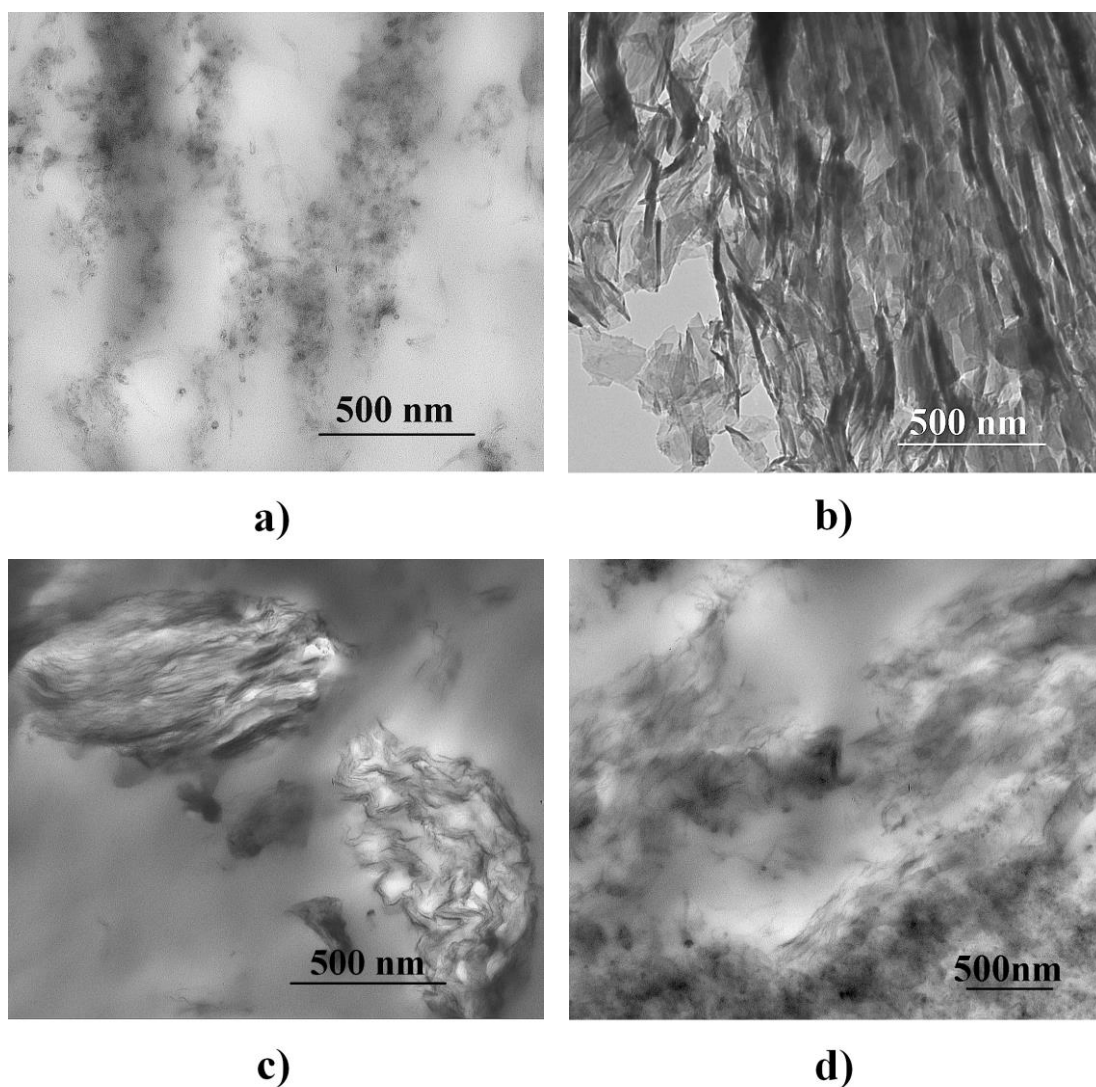


Figura 9. Imágenes TEM representativas de algunos compuestos: a) PP/CNT 5% en vol.; b) PP/G 5% en vol.; c) PP/TrGO 5% en vol.; and d) Compuestos híbridos de PP/TrGO/CNT con 2% en vol. de TrGO y 1% en vol. de CNT.

4.3 Conductividad Eléctrica de los Compuestos de PP

4.3.1 Conductividad Eléctrica de los Compuestos Binarios de PP con Rellenos a Base de Carbono

Los rellenos a base de carbono son excelentes candidatos para la preparación de compuestos poliméricos eléctricamente conductores utilizando PP como matriz [13,35,51,52,55]. La alta conductividad eléctrica de estos rellenos a base de carbono (micro o nanorelleno) cambia la naturaleza aislante de la matriz polimérica cuando se alcanza el umbral de percolación. En la teoría clásica de percolación, la conductividad (σ) de los materiales compuestos viene dada por la ecuación (1),

$$\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^t \quad (1)$$

donde σ_0 es la conductividad del relleno, ϕ su fracción volumétrica, ϕ_c la fracción volumétrica crítica del relleno y t el índice crítico de conductividad que se relaciona con la dimensionalidad del relleno. Esta teoría predice una correlación de ley de potencia entre estos parámetros, suponiendo el contacto físico entre las partículas. Sin embargo, los compuestos poliméricos con rellenos a base de carbono son sistemas más complejos donde la conductividad eléctrica no puede ser predicha sólo por esta teoría. [80,81]. En los compuestos poliméricos, las partículas conductoras están separadas por barreras de energía (moléculas poliméricas) y el efecto túnel se vuelve relevante, modificando el modelo de percolación. Por tal razón, la conductividad de los compuestos depende de la conductividad del relleno y su fracción volumétrica (suponiendo que los rellenos están distribuidos al azar), y un parámetro túnel (C), como se muestra más adelante,

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-C\phi^{-1/3}) \quad (2)$$

donde C varía de acuerdo a la dimensionalidad de la partícula [80,82,83]. Bajo este modelo, el efecto de los rellenos a base de carbono en el umbral de percolación se explica mejor teniendo en cuenta la distancia media entre partículas relacionada con la probabilidad de contacto entre partículas conductoras [82]. Esta distancia entre partículas depende de la relación de aspecto y el tamaño de las partículas. La introducción de estos parámetros puede explicar el comportamiento eléctrico diferente encontrado en estos compuestos poliméricos, desde un fuerte aumento de la conductividad alcanzando un plateau, hasta una amplia curva de percolación con una conductividad creciente [83]. La Figura 10 muestra la conductividad eléctrica vs. concentración de los diferentes rellenos a base de carbono, llevando a la conclusión que el umbral de percolación depende fuertemente de la estructura de las partículas de carbono.

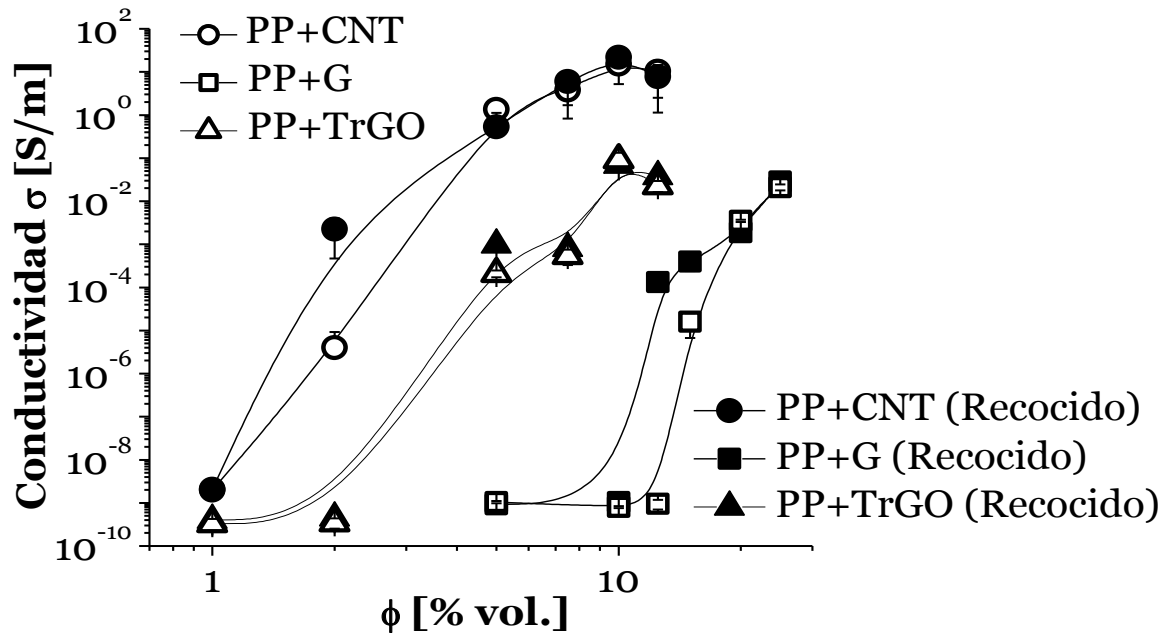


Figura 10. Efecto de rellenos a base de carbono y un tratamiento térmico de recocido (30 minutos a 190°C) en la conductividad eléctrica de compuestos de polipropileno [79].

Este umbral de percolación puede ser determinado a partir de una regresión lineal a través de los datos en la región de la ley de potencia, suponiendo ($\phi > \phi_c$), es decir, teniendo en cuenta los datos en donde el compuesto ya está percolado. Una relación esperada en la ley de potencia entre σ y $(\phi - \phi_c)$ en el inicio de la percolación eléctrica se representa en la Figura 11, donde se observa el ajuste entre los datos experimentales de conductividad eléctrica (de los compuestos) con la ley clásica de percolación, y de este modo poder determinar el umbral de percolación.

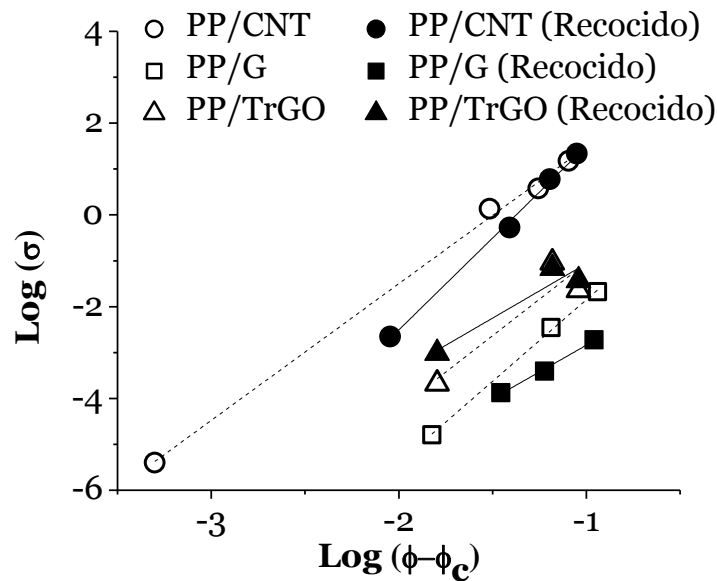


Figura 11. Gráfico log-log de la conductividad eléctrica versus fracción volumétrica reducida.

Los valores de percolación eléctrica (determinados por la regresión lineal) para compuestos de PP con CNT, G y TrGO son resumidos en Tabla 1, sugiriendo que una mayor razón de aspecto de los CNT (o TrGO), conduce a un menor umbral de percolación eléctrico. Por otro lado, el valor del índice crítico de conductividad t (dependiente de la dimensionalidad de la red percolada), varía entre 4.3 y 6.9 indicando que la red percolada dentro de los compuestos es una estructura 3D, ya que está por encima de $t \approx 2$ [84].

Tabla 1. Umbrales de percolación eléctrica, y conductividad de los compuestos de PP con rellenos a base de carbono.

Materiales	Umbral de Percolación Eléctrica [ϕ_c]	Índice Crítico de Conductividad t	Conductividad Eléctrica en ϕ_c [S/m]
PP-0130	--	--	--
PP/CNT	~1.9	~4.3	~1.0*10 ⁻⁶
PP/G	~13.5	~5.7	~8.2*10 ⁻⁸
PP/TrGO	~3.4	~6.9	~1.7*10 ⁻⁷

De acuerdo a la Figura 10 y la Figura 11, los compuestos con el menor umbral de percolación y la mayor conductividad eléctrica son aquellos que tienen CNT como relleno. A concentraciones mayores que 2% en vol. de CNT se aprecia un drástico incremento en la conductividad de los compuestos debido a la presencia de caminos de conducción continuos, formados por los rellenos eléctricamente conductores (como se observa en la Figura 9 (a)), por los cuales viajan los electrones a lo largo de la matriz polimérica [13]. Por otro lado, los materiales compuestos de G requieren altos porcentajes de incorporación para poder lograr cambios significativos en la conductividad eléctrica. Como se mencionó anteriormente, el umbral de percolación es logrado a concentraciones alrededor de 14% en vol. de G y la conductividad eléctrica con 25% en vol. es menor que la conductividad lograda para compuestos de PP con sólo 5% en vol. de CNT. Cabe resaltar, que el TrGO emerge como una alternativa prometedora ya que el proceso de percolación es muy similar al logrado usando CNT como relleno. En el caso de los compuestos de PP con TrGO el umbral de percolación se logra a concentraciones cercanas al 3.5% en vol. de relleno, indicando que tanto los CNT como el TrGO fácilmente transfieren conductividad eléctrica al PP [35]. Los compuestos con concentraciones de CNT y TrGO por encima del 10% en vol. no muestran un incremento significativo en la conductividad eléctrica cuando se aumenta la concentración de relleno, debido a que ya están percolados con una red formada. Generalmente, el exceso de partículas conductoras no son necesarias si la concentración de relleno conductor está por encima de la región umbral [85].

Los resultados obtenidos de conductividad para compuestos de PP con CNT son muy similares a los reportados en otros estudios, donde el umbral de percolación está por debajo del 3% en vol. de CNT y la conductividad eléctrica es alrededor de 10⁻³ S/m [6,13–16]. Para los compuestos de PP/TrGO preparados en este estudio, los resultados de conductividad son mayores que los reportados por otros investigadores, donde el umbral de percolación es menor a 5% en vol. de TrGO [10,35,55]. Los compuestos preparados con concentraciones mayores que 7.5% en vol. de TrGO exhiben conductividad eléctrica alrededor 10⁻² S/m o incluso 10⁻¹ S/m cuando la concentración de

relleno es 10% en vol. Publicaciones previas alcanzan conductividades eléctricas de aproximadamente 10^{-4} S/m para compuestos de PP/TrGO, aunque también se han reportado mayores conductividades así como 10^{-3} S/m por Li et al.[6] y Milani et al.[52] cuando la concentración está por encima de 7.5% y 10% en vol. de TrGO, respectivamente, usando polimerización in situ. Para los compuestos con G, la máxima conductividad eléctrica conseguida ha sido 10^2 S/m a 90% en peso de G o concentraciones mayores a 60% en vol. [24,26,27]. Los compuestos de PP preparados en este estudio con 25% en vol. de G tienen una conductividad eléctrica de 10^{-2} S/m.

El efecto de los rellenos a base de carbono en el umbral de percolación puede explicarse considerando que la distancia interpartícula promedio (micro o nanopartícula) depende de la relación de aspecto. Una estructura más esférica, promoverá una mayor distancia interpartícula [6]. En este caso, más partículas serán necesarias para formar una red conductora a través de toda la matriz polimérica [85], tal como ocurre para los compuestos con G. La conductividad de los compuestos se incrementa con el aumento de la relación de aspecto de los rellenos [6], como ocurre para compuestos preparados con partículas alargadas tales como CNT y TrGO con una distancia interpartícula más estrecha debido a estructuras enredadas. Sin embargo, la aglomeración del TrGO dentro de la matriz de PP (Figura 9 (c)) compromete el efecto de la alta relación de aspecto, por tal razón el umbral de percolación de los compuestos PP/TrGO es ligeramente mayor que en los compuestos con CNT.

Los compuestos de PP/G muestran un amplio proceso de percolación mientras se incrementa la conductividad junto con el contenido de relleno por encima del umbral de percolación eléctrica. Este comportamiento puede ser debido a la reducción progresiva de la barrera de energía (efecto túnel) entre partículas conductoras cuando la concentración de relleno incrementa, similar a lo reportado en otros compuestos poliméricos a base de G [27,80,82]. Por otro lado, los nanocompuestos a base de CNT y TrGO alcanzan un plateau en la conductividad a altas concentraciones mostrando un angosto (y rápido) proceso de percolación. El efecto túnel en la conductividad eléctrica de los compuestos de PP con rellenos a base de carbono se puede corroborar validando la ecuación (2), por medio de un gráfico de $\text{Log}(\sigma)$ versus $\phi^{-1/3}$ [80,82,83], como se muestra en la Figura 12. Una región extensa es observada donde la dependencia lineal está presente y es descrita por las líneas continuas en la Figura 12. Se puede notar que el caso de los CNT, la conductividad por efecto túnel ocurre a bajas concentraciones (ya que los puntos están próximos a la línea continua) muchos antes de que las partículas estén físicamente en contacto. A medida que se incrementa la concentración de nanorelleno, los puntos tienden a desviarse de la línea continua, indicando que a altas concentraciones, la conductividad eléctrica está gobernada por la teoría clásica de percolación. Por otro lado, los compuestos con G, muestran una región de túnel mucho más amplia (donde la mayoría de puntos están próximos a la línea recta) que en el caso de los compuestos con CNT. Esto puede explicarse de acuerdo a la mayor razón de aspecto de los CNT, lo que hace posible la formación de una red de nanorellenos conductores físicamente en contacto a menores concentraciones que la necesaria para compuestos de PP con G. Cabe resaltar, que para compuestos de PP con TrGO, el efecto túnel también es notado a bajas concentraciones de relleno. Bajo el modelo túnel, por lo tanto, se puede afirmar que en los compuestos de PP, el contacto entre las nanopartículas es mayor que entre las micropartículas.

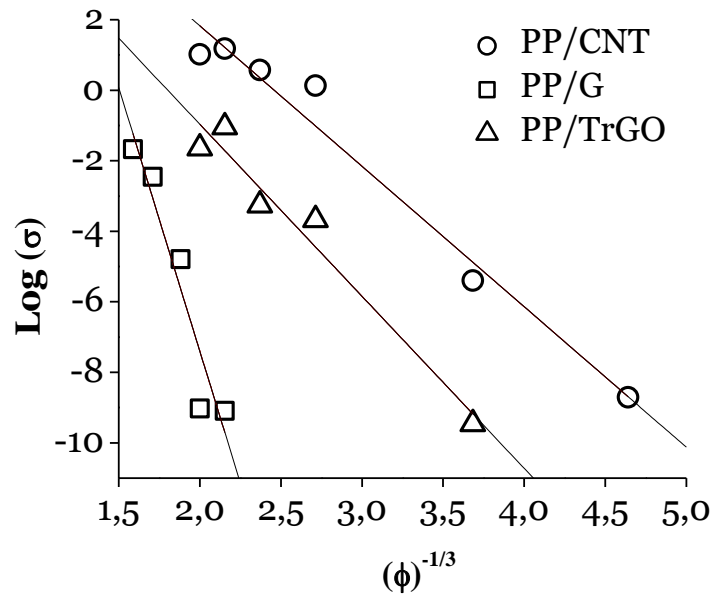


Figura 12. Gráfico log-log de la conductividad eléctrica versus fracción volumétrica de rellenos distribuidos al azar.

4.3.2 Efecto del Recocido (Annelaing) Sobre la Conductividad Eléctrica

Como se mencionó en la sección 2.3, los compuestos de polímero/CNT recuperan o incrementan la conductividad eléctrica mediante un tratamiento térmico de recocido [13,86]. La Figura 10 muestra el efecto que tiene el recocido a 190 °C por 30 minutos en el comportamiento eléctrico de los diferentes compuestos. Como se esperaba, el umbral de percolación es reducido en un ~50% luego del recocido de los compuestos de PP/CNT [13]. El umbral de percolación también se reduce en un ~30% en los compuestos de PP/G después del recocido. Sin embargo, en los compuestos de PP/TrGO el umbral de percolación no cambia. Estos nanocompuestos son sistemas no brownianos debido a la alta viscosidad de la matriz y la geometría extendida de las nanopartículas [62]. Aunque las difusiones de traslación y rotación pueden ser limitadas, las partículas son capaces de reorientarse debido a la viscoelasticidad de la matriz polimérica [62] y a los potenciales de atracción (potenciales Lennard-Jones) existentes entre los nanorellenos [72]. La relajación de las cadenas poliméricas a altas temperaturas de recocido facilita la reorganización de los nanorellenos dispersados, disminuyendo la distancia entre CNT [13,62,86], aumentando la conductividad eléctrica. Por lo tanto, una disminución en el umbral de percolación es obtenida, tal como se ha observado en materiales compuestos de polímero/CNT [13,62].

Aunque el efecto del recocido sobre la conductividad eléctrica es bien conocido para compuestos de PP/CNT, su efecto en compuestos de PP/G y PP/TrGO no ha sido reportado. Una posible explicación para la ausencia del efecto de recocido en las muestras de PP/TrGO puede estar relacionada con la estructura arrugada [34–36,78] y superficies más expuestas (área de contacto) que tiene una estructura en capas, impidiendo la reorganización de los nanorellenos dentro de la matriz de PP. Un efecto similar fue reportado por Cipriano *et al.* donde la estructura altamente rugosa de los rellenos incorporados a una matriz de polímero produce un aumento sustancial en la resistencia a la reorientación durante el recocido [62]. Por otro lado, los compuestos de

PP/G muestran una reducción menor (con respecto a los CNT) del umbral de percolación después del recocido, debido a que el tamaño micrométrico de las partículas G dificulta la reorganización, pero debe considerarse que la geometría cuasi-esférica favorece reordenamiento de las partículas generando menos resistencia al movimiento dentro de la matriz viscoelástica [87].

4.3.3 Conductividad Eléctrica de Nanocompuestos Híbridos

El efecto de adicionar una segunda nanopartícula (CNT) en compuestos de PP/TrGO fue estudiado mediante la evaluación del comportamiento eléctrico basándose en resultados previos donde se muestra un incremento en la conductividad eléctrica de los nanocompuestos híbridos [13,16,18,73,74,77]. La Figura 13 muestra un conjunto de nanocompuestos híbridos (una matriz y dos rellenos) que tienen dos concentraciones de TrGO (1 y 2% en vol.) y el contenido de CNT varía desde 0 a 2% en vol., para asegurarse que las concentraciones de TrGO y CNT estén cercanas a los umbrales de percolación antes mencionados en la sección 4.3. La presencia simultánea de ambos nanorellenos (a base de carbono), es capaz de incrementar la conductividad de los compuestos comparado al polipropileno solo, y disminuir el umbral de percolación incluso por debajo del umbral de los compuestos de PP/CNT. En nanocompuestos híbridos con 2% en vol. de TrGO y concentraciones de CNT mayores a 1% en vol. la conductividad eléctrica es mayor que en compuestos híbridos con 1% en vol. de TrGO a iguales concentraciones de CNT. En general, los nanocompuestos híbridos muestran un incremento en la conductividad eléctrica debido a la teoría de volumen libre [73], puesto que la incorporación de una segunda nanopartícula reduce el espacio disponible entre los nanorellenos formando una estructura percolada con facilidad, logrando conductividad eléctrica y un menor umbral de percolación eléctrica. Adicionalmente, la naturaleza conductora de ambos nanorellenos hace que los CNT actúen como puentes entre las nanopartículas de TrGO, facilitando así la formación de caminos conductores en los compuestos de PP/TrGO/CNT como lo reportó Liang *et al.* para compuestos híbridos de PP/Ag/CNT [74]. Otra posible explicación del aumento en la conductividad puede ser debido a la mayor dispersión de las nanopartículas TrGO causadas por rellenos de CNT [13]. La Figura 9 (d) muestra el incremento en la dispersión del TrGO, y el efecto puente entre nanorellenos conductores.

El efecto del recocido en los compuestos híbridos PP/TrGO/CNT sobre su comportamiento eléctrico no ha sido reportado. La conductividad eléctrica de los compuestos híbridos cambia después del recocido. La conductividad es mayor en los compuestos híbridos con 2% en vol. de TrGO que en los compuestos híbridos con 1% en vol. de TrGO. Además, el umbral de percolación de los compuestos híbridos recocidos es menor que los compuestos de PP/CNT recocidos. Los compuestos híbridos con 1% en vol. de TrGO y 1% en vol. de CNT no cambian su conductividad eléctrica y su estado aislante permanece después del recocido. Sin embargo, los compuestos híbridos con 2% en vol. de TrGO y 1% en vol. de CNT muestran que después del recocido, la conductividad puede aumentar hasta en tres órdenes de magnitud. Además, el recocido es capaz de cambiar la naturaleza aislante de estos nanocompuestos, generando un ahorro en el consumo de los costosos CNT. Al igual que en las mezclas binarias, la relajación de las cadenas poliméricas a temperaturas elevadas de recocido facilitan la reorganización de los nanorellenos dispersos, promoviendo la formación de caminos de conducción y disminuyendo el umbral de percolación.

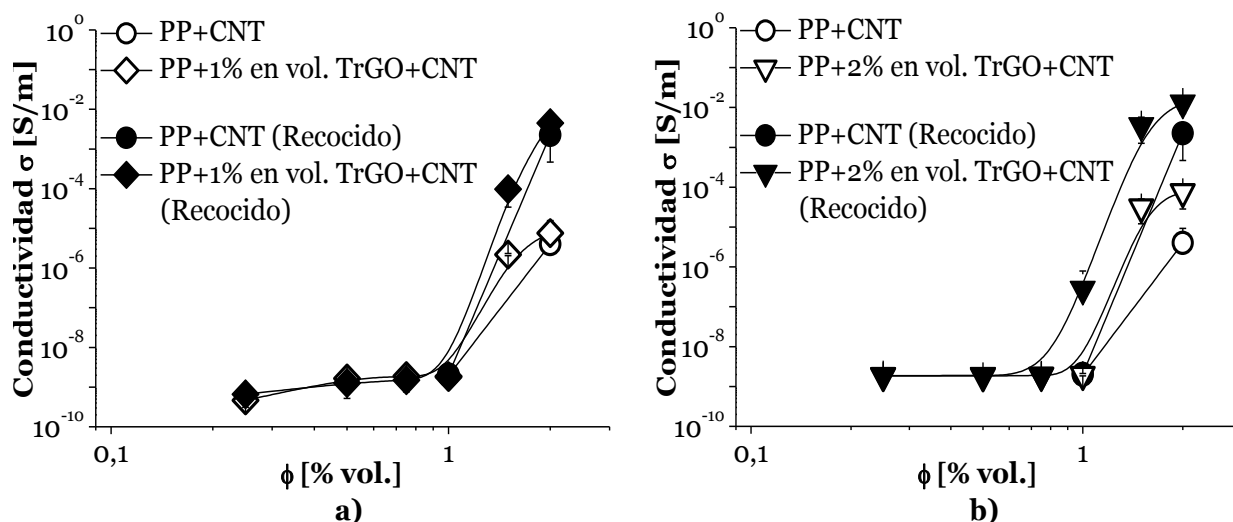


Figura 13. Efecto de CNT y recocido (30 minutos a 190 °C) sobre la conductividad eléctrica de los compuestos híbridos de PP/TrGO/CNT.

a) Compuestos híbridos con 1% en vol. de TrGO, y
 b) Compuestos híbridos con 2% en vol. de TrGO [79].

4.4 Estabilidad Térmica de los Compuestos de PP

4.4.1 Estabilidad Térmica de los Compuestos Binarios de PP con Rellenos a Base de Carbono

La estabilidad térmica de la matriz de PP en atmósfera inerte (N_2) o atmósfera oxidante es incrementada sustancialmente con la incorporación de rellenos a base de carbono. La descomposición térmica en atmósfera inerte ocurre en una sola etapa, mientras que en atmósfera oxidante la descomposición térmica es más compleja, exhibiendo más de dos etapas [1]. La Figura 14 y Figura 15 muestran el comportamiento térmico (a partir de termogramas TGA, ver Anexo A y B) de los diferentes compuestos binarios de PP en atmósfera inerte (N_2) y atmósfera oxidativa, respectivamente. Como se observa en la Figura 14, el polipropileno tiene una temperatura inicial de degradación de ~ 390 °C (temperatura donde el material pierde 10% de su peso) y un punto de inflexión de ~ 430 °C (temperatura donde ocurre la mayor tasa de pérdida de peso) en atmósfera de N_2 , mientras los compuestos de PP con rellenos a base de carbono muestran mayor estabilidad térmica degradándose a mayor temperatura, independientemente del relleno usado. La superficie de estos rellenos a base de carbono absorbe los radicales libres producidos en la descomposición del PP y restringen la movilidad de las moléculas del polímero, dificultando la difusión de los productos de degradación desde el polímero en bulk hacia la fase gas mediante un efecto barrera [1,6,29].

Los compuestos con CNT muestran un incremento en estabilidad térmica con sólo $\sim 2\%$ en vol. de relleno logrando aumentar hasta en ~ 60 °C y ~ 40 °C la temperatura inicial de degradación y el punto de inflexión del PP solo, respectivamente. La alta área superficial de los CNT puede explicar este comportamiento. Mientras que los compuestos de PP con G requieren concentraciones alrededor de $\sim 15\%$ en vol. de relleno para poder lograr cambios significativos en la estabilidad térmica. Por ejemplo, la estabilidad térmica de los compuestos a concentraciones alrededor de 25% en vol. de G

fue similar a la lograda para compuestos con sólo 5% en vol. de CNT. Cabe resaltar, que el TrGO emerge como una alternativa prometedora, que transfiere su estabilidad térmica a la matriz de PP, de manera similar que cuando se usa CNT como relleno a similares concentraciones. Por lo tanto, los CNT, y TrGO fácilmente transfieren estabilidad térmica al PP debido a su alta área superficial [36]. También, puede notarse que la estabilidad térmica (temperatura inicial de degradación y del punto de inflexión) de los compuestos de PP, no aumenta significativamente cuando se sobrepasa una concentración crítica. Este fenómeno puede estar relacionado con la formación de aglomerados a altas concentraciones de relleno, logrando cambiar el comportamiento de los nanocompuestos hacia el de microcompuestos [1].

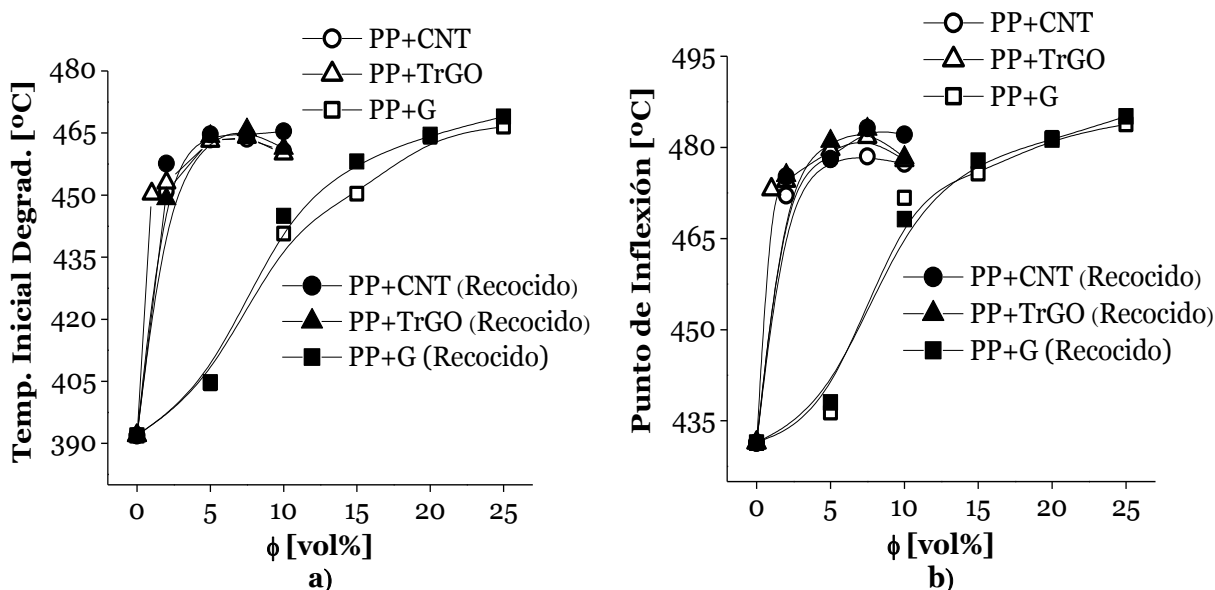


Figura 14. Efecto de los rellenos a base de carbono y el recocido (30 minutos a 190 °C) sobre el comportamiento térmico en atmósfera inerte (N₂) de los compuestos. a) Temperatura inicial de degradación vs. Concentración de relleno, y b) Punto de inflexión vs. Concentración de relleno.

Adicionalmente, en la Figura 14 se puede apreciar que luego de un tratamiento térmico de recocido no se logra un aumento significativo en la estabilidad térmica de los materiales compuestos de PP, siendo la estabilidad térmica menos sensible que la conductividad eléctrica, a este tipo de tratamiento (como se vio en la sección 4.3.2).

La temperatura inicial de descomposición y el punto de inflexión (en atmósfera inerte) de los compuestos de PP son comparados con valores reportados por otros investigadores, a similares concentraciones, como se muestra en la Tabla 2. La estabilidad térmica para compuestos de PP con CNT o TrGO es muy similar a lo reportado por Dittrich *et al.* [55] en atmósfera de N₂, mostrando igual comportamiento térmico independiente del tipo de nanorelleno utilizado. Sin embargo, el incremento en la temperatura inicial de degradación de los compuestos de PP/TrGO logrado por Dittrich *et al.* [55] y por Milani *et al.* [52], fue sólo 30 °C at concentraciones de 2% en vol. y 10% en vol., respectivamente, mientras los compuestos preparados en este estudio presentan un incremento de 60 °C a la misma concentración.

Tabla 2. Datos TGA en atmósfera inerte (N₂) del PP puro y compuestos de PP con diferentes rellenos a base de carbono.

Materiales	Temp. Inicial Degradación [°C]	Punto de Inflexión [°C]	Referencia
PP*	392	431	
PP/2% en vol. CNT*	451	472	
PP/2% en vol. CNT		442	Kashiwagi <i>et al.</i> [8,88]
PP/2% en vol. CNT	448		Dittrich <i>et al.</i> [55]
PP/2% en vol. TrGO*	453	474	
PP/2% en vol. TrGO	453	479	Milani <i>et al.</i> [52]
PP/2% en vol. TrGO	452		Dittrich <i>et al.</i> [55]
PP/25% en vol. G*	467	484	
PP/38% en vol. G	460	480	Dweiri & Sahari [27]

* Materiales preparados en el estudio.

La degradación térmica oxidativa (aire) de los compuestos de PP con rellenos a base de carbono muestra un comportamiento diferente a la degradación térmica en atmósfera de N₂. Como se observa en la Figura 15, el polipropileno puro empieza a degradarse térmicamente a ~270 °C en atmósfera oxidativa (~120 °C antes que en atmósfera de N₂), mientras los compuestos de PP con rellenos a base de carbono muestran mayor estabilidad térmica a medida que se incrementa la concentración de relleno sin llegar a una estabilización (como ocurre en atmósfera inerte). La ausencia de esta zona de estabilización posiblemente se debe a que los nanorellenos de carbono reaccionan principalmente con el oxígeno, además de ser una barrera a la difusión de gases, inhibiendo el flujo del oxígeno hacia la matriz, aumentando la estabilidad térmica del compuesto conforme aumenta la concentración del relleno. Los compuestos con la mayor estabilidad térmica a bajos porcentajes de incorporación (~2% en vol.) siguen siendo aquellos que tienen CNT o TrGO, gracias a la mayor área superficial de las nanopartículas. Por el contrario, los materiales compuestos de G requieren altos porcentajes (mayores a 15% en vol.) de incorporación para poder lograr cambios significativos en la estabilidad térmica tal como sucede en atmósfera de N₂.

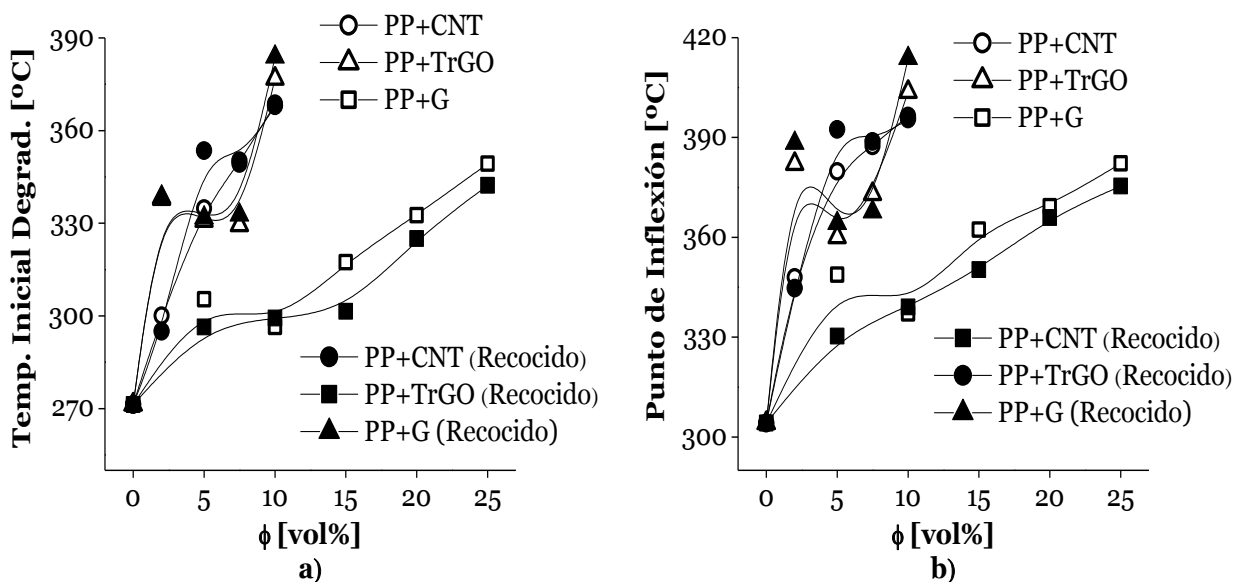


Figura 15. Efecto de los rellenos a base de carbono y el recocido (30 minutos a 190 °C) sobre el comportamiento térmico en atmósfera oxidativa (aire) de los compuestos. a) Temperatura inicial de degradación vs. Concentración de relleno, y b) Punto de inflexión vs. Concentración de relleno.

Por otra parte, en la Figura 15 se puede apreciar que un tratamiento térmico de recocido no logra un aumento significativo en la estabilidad térmica de los compuestos de PP tal como sucedió anteriormente en atmósfera inerte.

La temperatura inicial de descomposición y el punto de inflexión (en atmósfera oxidativa) de los compuestos de PP, y valores reportados por otros investigadores a similares concentraciones se resumen en la Tabla 3. La estabilidad térmica en atmósfera oxidativa para los compuestos de PP con rellenos a base de carbono son muy similares a los reportados por Sister *et al.* [9], evidenciando que existe una desaceleración en la descomposición térmica de los compuestos de PP.

Tabla 3. Datos TGA en atmósfera oxidativa (aire) del PP puro y compuestos de PP con diferentes rellenos a base de carbono.

Materiales	Temp. Inicial Degradación [°C]	Punto de Inflexión [°C]	Referencia
PP*	271	304	
PP/2% en vol. CNT*	300	348	
PP/2% en vol. CNT	305	380	Li <i>et al.</i> [6]
PP/2.8% en vol. CNT	280	340	Jia <i>et al.</i> [5]
PP/2% en vol. TrGO*	338	382	
PP/2% en vol. TrGO	295	345	Li <i>et al.</i> [6]
PP/2% en vol. TrGO	267	373	Song <i>et al.</i> [10]
PP/5% en vol. G*	305	349	
PP/2% en vol. G	277	340	Li <i>et al.</i> [6]

* Materiales preparados en el presente estudio.

El efecto de los rellenos a base de carbono en la estabilidad térmica en atmósfera oxidativa (donde también se generan radicales) depende principalmente de propiedades radical-aceptor del relleno a base de carbono, que se desarrolla durante la degradación del compuesto en reacciones de ruptura de los radicales alquilo y alcoxi, y que van acompañados de un posterior entrecruzamiento y carbonización del nanocompuesto de PP. A alta temperatura, existe formación de una estructura similar al coque, que es una barrera de difusión que frena la transferencia de productos de degradación en la fase gaseosa [9].

4.4.2 Estabilidad Térmica de los Nanocompuestos Híbridos

El efecto de adicionar una segunda nanopartícula (CNT) en compuestos de PP/TrGO fue estudiado mediante la evaluación del comportamiento térmico en atmósfera inerte. La Figura 16 muestra un conjunto de nanocompuestos híbridos (una matriz y dos rellenos) que tienen dos concentraciones de TrGO (1 y 2% en vol.) y el contenido de CNT varía desde 0 a 1% en vol. La presencia simultánea de ambos nanorellenos de carbono es capaz de incrementar notablemente la estabilidad térmica del polipropileno solo, presentando la mayor temperatura inicial de degradación y el mayor punto de inflexión, que cualquier temperatura lograda para los diferentes materiales compuestos de PP/CNT, PP/G PP/TrGO preparados a iguales o incluso mayores concentraciones de carga. En los nanocompuestos híbridos con 2% en vol. de TrGO y concentraciones de CNT mayores a 0.5% en vol., la estabilidad térmica es mayor que en compuestos híbridos con 1% en vol. de TrGO a iguales concentraciones de CNT. Los compuestos híbridos de PP con 2% en vol. de TrGO y 1% en vol. de CNT tienen una temperatura inicial de degradación de ~ 466 °C (o un aumento de ~ 75 °C) y un punto de inflexión de ~ 485 °C (o un aumento de ~ 54 °C). Esta alta estabilidad térmica puede estar asociada a la mayor dispersión de las nanopartículas de TrGO causada por rellenos de CNT [13], como se muestra en la Figura 9 (d), aumentando el área superficial disponible en el nanocompuesto. De esta forma, los radicales libres producidos por la descomposición del PP son absorbidos, restringiendo la movilidad de las moléculas del polímero mediante un efecto barrera, lo cual conduce a mayor estabilidad térmica a bajas concentraciones. La mayor dispersión es confirmada por los resultados previos (sección 4.3.3) mostrando que este tipo de híbridos presentan un menor umbral de percolación.

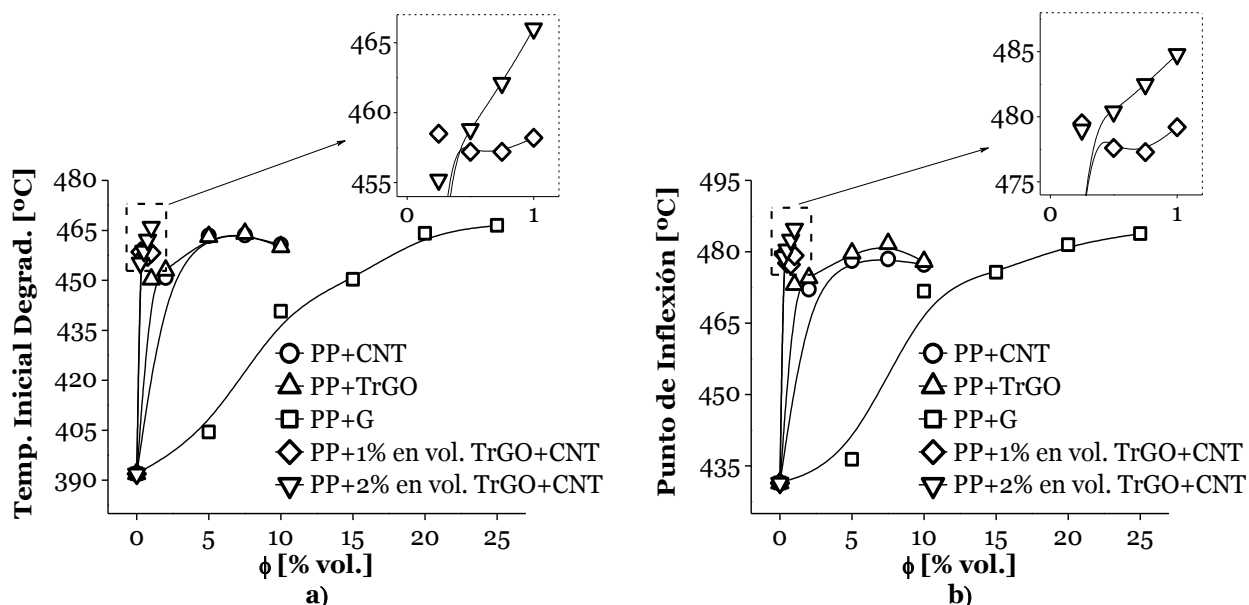


Figura 16. Efecto de los CNT sobre la estabilidad térmica de los compuestos híbridos de PP/TrGO/CNT. a) Temperatura inicial de degradación vs. Concentración de relleno, y b) Punto de inflexión vs. Concentración de relleno.

4.5 Propiedades Mecánicas de los Nanocompuestos de PP

4.5.1 Propiedades Mecánicas en Estado Sólido a Tensión

Los rellenos a base de carbono son excelentes candidatos para la preparación de compuestos de polipropileno con propiedades mecánicas elevadas [10,17,34–36,52–54,87,89], ya que las altas propiedades mecánicas de estos rellenos a base de carbono pueden ser parcialmente transferidas a la matriz polimérica. La Figura 17 muestra la variación del comportamiento mecánico (módulo de Young y elongación a la rotura) a medida que se incrementa la concentración de los diferentes rellenos a base de carbono, llevando a la conclusión que el comportamiento mecánico de los compuestos depende fuertemente de la concentración y tipo de relleno a base de carbono. En la Figura 17 (a) se nota que el módulo de Young de los diferentes compuestos de PP/CNT y PP/G incrementa de manera casi lineal con el incremento de la concentración de relleno a base de carbono, pero sin presentar una diferencia significativa entre los valores de módulo a iguales concentraciones de CNT o G. De manera similar a los resultados de conductividad eléctrica y estabilidad térmica (sección 4.3 y 4.4), el TrGO emerge como una alternativa prometedora en el reforzamiento de matrices poliméricas, comportándose incluso mejor que otros nanomateriales, como por ejemplo, los CNT [35]. En particular, los compuestos de PP con TrGO presentan un módulo de Young ~ 200 MPa por encima del módulo de los diferentes compuestos de PP y relleno a base de carbono a iguales concentraciones, lo que se traduce en un incremento de $\sim 15\%$. El mayor incremento del módulo de Young que muestran los compuestos con TrGO puede explicarse considerando la alta razón de aspecto y una fuerte unión interfacial aumentada por el anclaje mecánico con la matriz debido a la textura rugosa y arrugada del TrGO [34,79]. Las distorsiones causadas por la funcionalización de los grupos oxigenados y los defectos resultantes durante la exfoliación térmica del GO, así como el extremadamente pequeño espesor del TrGO, conduce a una topología arrugada a escala nanométrica [90]. Esta rugosidad superficial a escala nanométrica probablemente

resulta en un mayor anclaje mecánico con las cadenas poliméricas y consecuentemente una mayor adhesión [34,90,91]. En cuanto a los compuestos híbridos con TrGO y CNT, a pesar que ellos exhiben una mayor dispersión de los rellenos dentro de la matriz y considerando como punto de partida el módulo de Young de PP con 2% en vol. de TrGO, no se observa un incremento significativo en el módulo.

La Figura 17 (b) muestra la disminución en la elongación de los diferentes compuestos cuando incrementa la concentración de los rellenos a base de carbono. Esta tendencia es más marcada cuando son usados nanorellenos como CNT o TrGO (y en los compuestos híbridos). En particular, a porcentajes de incorporación mayores a 1% en vol. de nanorelleno, los compuestos son frágiles, teniendo ~50% menos ductilidad que la matriz de PP.

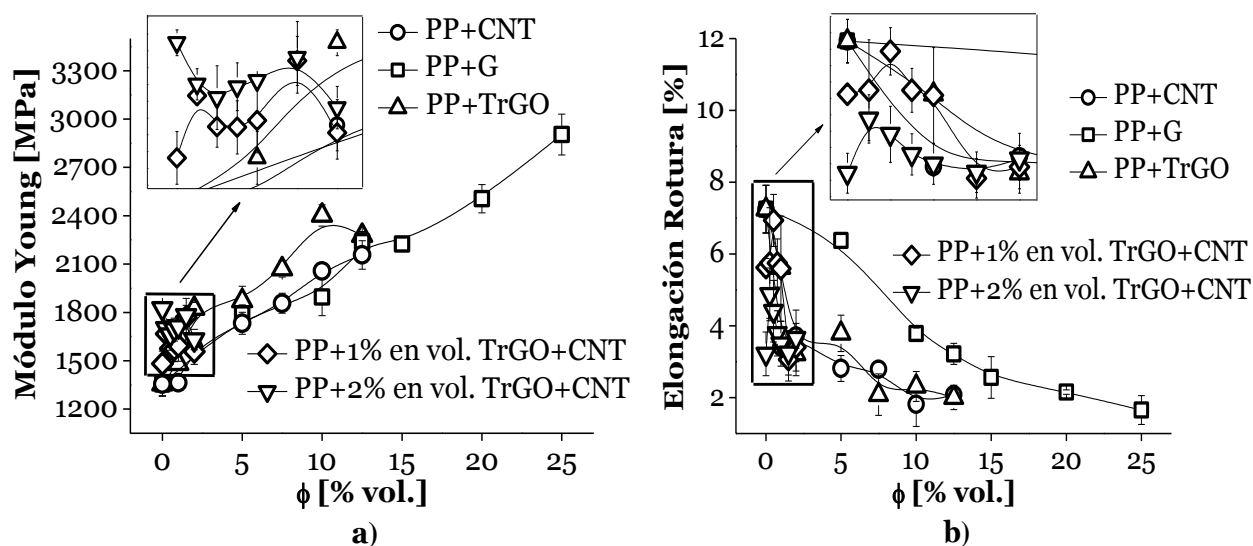


Figura 17. Variación en el a) Módulo de Young, y b) Elongación a la Rotura, con el incremento en la concentración de relleno a base de carbono.

De manera similar a otros compuestos, las propiedades mecánicas dependen de la concentración de la fase reforzante y su distribución dentro de la matriz, la interfaz de unión (matriz-relleno), y la razón de aspecto del refuerzo, etc. [36]. La tendencia a aumentar el módulo de Young con el incremento en la concentración de rellenos a base de carbono en los compuestos de PP, es similar a la reportado por Steurer *et al.* [17,35] y Milani *et al.* [52], aunque difiere de los resultados de Fang *et al.* [10] y Torkelson *et al.* [53,54], quienes reportan un valor máximo de módulo de Young y luego una disminución (en el porcentaje de incremento) a concentraciones por encima de 1 y 5% en vol. de relleno, respectivamente. Por otro lado, la disminución en la elongación a la rotura de los compuestos cuando se incrementa la concentración de relleno, es similar a la tendencia reportada con anterioridad por otros investigadores, con una disminución de hasta 80% [10,35,55]. El comportamiento mecánico de los compuestos de PP con rellenos a base de carbono, y valores reportados por otros investigadores a similares concentraciones se resumen en la Tabla 4, donde se puede notar que en muchos casos el módulo de Young de los compuestos desarrollados en el estudio es mayor que el reportado por otros investigadores.

Tabla 4. Comportamiento mecánico del PP puro y compuestos de PP con diferentes rellenos a base de carbono.

Materiales	Incremento Módulo de Young [%]	Disminución Elongación a Rotura [%]	Referencias
PP/2 vol% CNT*	16	49	
PP/2 vol% CNT	20	96	Steurer <i>et al.</i> [17,35]
PP/2 vol% CNT	7	73	Dittrich <i>et al.</i> [55]
PP/5 vol% CNT*	28	61	
PP/5 vol% CNT	35	98	Steurer <i>et al.</i> [17,35]
PP/2 vol% TrGO*	35	56	
PP/2 vol% TrGO	17	12	Milani <i>et al.</i> [52]
PP/2 vol% TrGO	43	98	Steurer <i>et al.</i> [17,35]
PP/2 vol% TrGO	34	87	Dittrich <i>et al.</i> [55]
PP/5 vol% TrGO*	38	48	
PP/10 vol% TrGO*	77	68	
PP/10 vol% TrGO	50	30	Milani <i>et al.</i> [52]
PP/1 vol% G	101	31	Torkelson <i>et al.</i> [53,54]
PP/1 vol% G	63	31	Fang <i>et al.</i> [10]
PP/2 vol% G	21	100	Fang <i>et al.</i> [10]
PP/5 vol% G*	32	12	
PP/5 vol% G	50.5	98	Torkelson <i>et al.</i> [53,54]
PP/25 vol% G*	114	77	

* Materiales preparados en el presente estudio.

Desde el punto de vista macroscópico, el aumento en la rigidez puede ser entendido por la transferencia de esfuerzos entre la fase continua y la fase dispersa del material compuesto [92–94]. Cuando existe un alto nivel de interacción entre el polímero y la partícula (adhesión perfecta), el módulo elástico del compuesto puede ser calculado mediante la ecuación planteada por Halpin y Tsai [95]. Este modelo puede ser utilizado para materiales compuestos con rellenos continuos (fibras) y discontinuos (partículas), así como para una variedad de formas alineadas o distribuidas aleatoriamente [10,87]. El módulo de Young de los compuestos con partículas distribuidas al azar (E_c) y para partículas alineadas paralelamente a la superficie de la muestra (E_{paral}) están dadas por [10],

$$E_c = E_m \left[\frac{3}{8} \frac{1+\xi\eta_l v_g}{1-\eta_l v_g} + \frac{5}{8} \frac{1+2\eta_t v_g}{1-\eta_t v_g} \right] \quad (3)$$

$$E_{paral} = E_m \left[\frac{1+\xi\eta_l v_g}{1-\eta_l v_g} \right] \quad (4)$$

$$\eta_l = \frac{(E_g/E_m)-1}{(E_g/E_m)+\xi} \quad (5)$$

$$\eta_t = \frac{(E_g/E_m)-1}{(E_g/E_m)+2} \quad (6)$$

$$\xi = 2\alpha \quad (7)$$

$$\xi = 2 \left(\frac{(w+l)/2}{t} \right) \quad (8)$$

donde E_g y E_m representan los módulos de Young del relleno y de la matriz, respectivamente; ν_g es la fracción volumétrica de las partículas; y ξ es un parámetro que depende de la geometría y condiciones de enlace del relleno. Este parámetro para los CNT y el G, depende de la razón de aspecto α (l/r) de las partículas (ecuación (7)). En el caso del TrGO, este parámetro puede ser expresado como en la ecuación (8), donde l , w , y t representan la longitud, ancho y espesor promedio de la partícula, respectivamente, usado para filamentos rectangulares [10,96]. El módulo de Young (E) del PP, CNT, G y TrGO está alrededor de 1.36 GPa, 1 TPa, 15 GPa y 70 GPa [34,68], respectivamente, en el caso de partículas individuales. Para los CNT los valores de l y el *diámetro medio* son 1 μm y 16 nm (de acuerdo a ficha técnica), respectivamente. Para el G la razón de aspecto es 1 o ~ 2.4 (determinada aproximadamente por SEM), suponiendo que son partículas esféricas o esferoides, respectivamente. Los valores estadísticos promedios de l , w , y t para el TrGO son 500 nm, 500 nm y ~ 1.75 nm [29,44], respectivamente. De acuerdo a las ecuaciones (3)-(6), dos tipos de módulos de Young pueden ser calculados dependiendo de la orientación en 3D de la partícula [10], tal como se muestra en la Figura 18 para los compuestos de PP con rellenos a base de carbono.

La Figura 18 (a) muestra que en compuestos con CNT, el módulo de Young experimental no coincide con la simulación teórica independiente de la alineación de las partículas (Halpin-Tsai (2D Alineado) y Halpin-Tsai (3D Aleatorio)). Esto es debido a la presencia de aglomerados de CNT con una razón de aspecto de ~ 2.8 (determinado aproximadamente por TEM) causando un comportamiento diferente comparado con la simulación teórica que supone la presencia individual de CNT con una razón de aspecto ~ 125 . Además, estos aglomerados tienen menor módulo que los CNT individuales. De acuerdo a Karevan *et al.* [97] el módulo de los agregados es calculado de acuerdo a la regla de mezclas, considerando al aglomerado como un material compuesto conformado por CNT y vacío, donde la concentración de los CNT es $\sim 65\%$ vol. Como se muestra en la Figura 18 (a), realizando un ajuste al modelo Halpin-Tsai (Halpin-Tsai Ajustado (3D Aleatorio)), es posible obtener un comportamiento similar a los resultados experimentales.

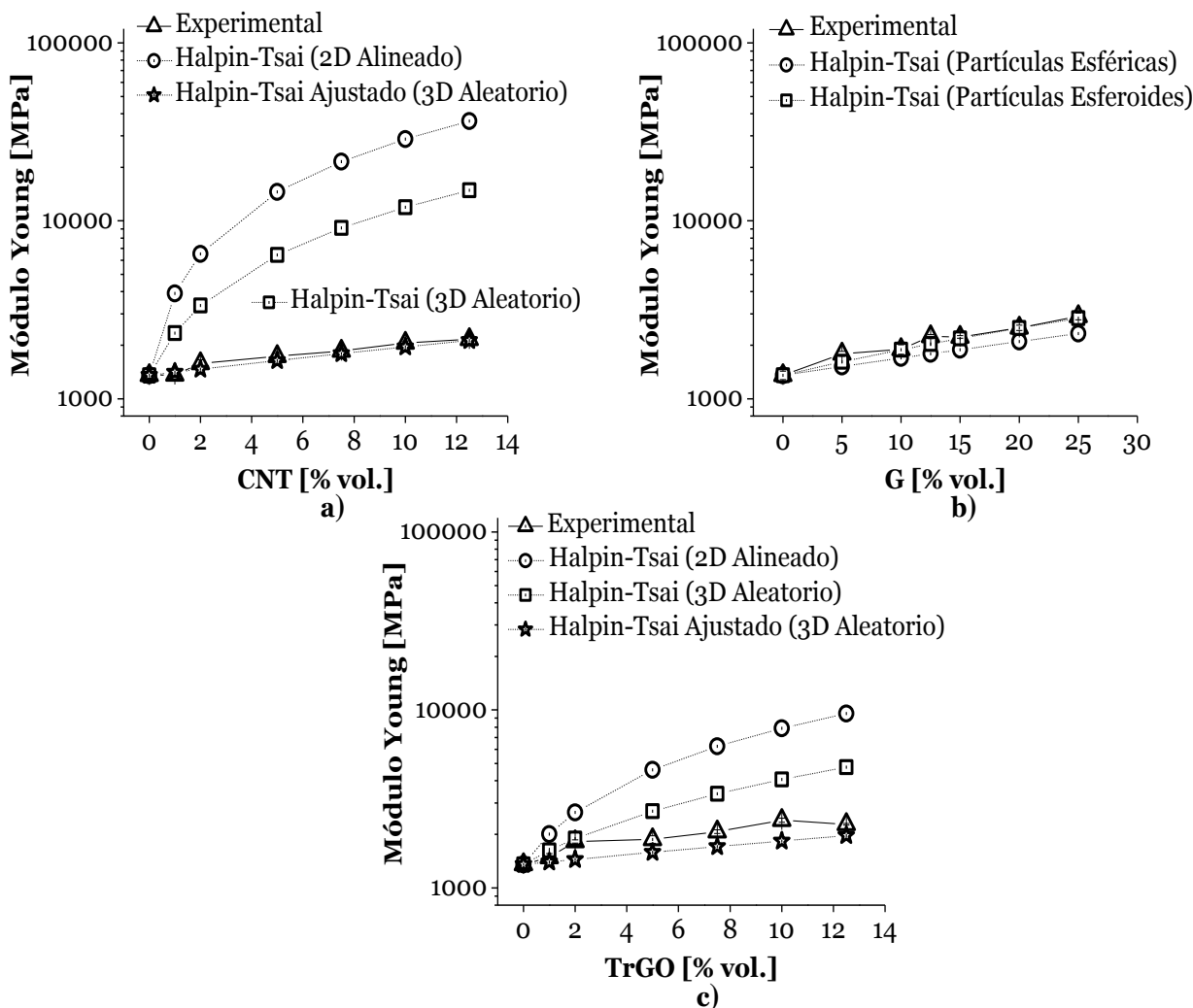


Figura 18. Módulo de Young experimental de los compuestos de PP, y resultados obtenidos a partir del modelo Halpin-Tsai bajo la hipótesis que los rellenos están dispersados aleatoriamente como una red 3D, y alineados de forma paralela (2D) dentro de compuestos de PP con a) CNT, b) G, y c) TrGO.

La Figura 18 (b) muestra que los compuestos de PP con G tienen un módulo de Young experimental muy similar al módulo teórico, siendo ligeramente superior que los valores calculados por el modelo Halpin-Tsai para partículas esféricas, que puede atribuirse a la amplia distribución de tamaño de partícula y el alto grado de anisotropía del G. Por otro lado, aunque los defectos generados durante el proceso de exfoliación del GO a altas temperaturas [36], reducen significativamente la rigidez efectiva de las nanoplaquetas de TrGO y disminuyen así su capacidad de reforzamiento [34], la Figura 18 (c) muestra que a bajos porcentajes de incorporación ($\leq 2\%$ en vol.) de TrGO, el módulo experimental coincide con la simulación teórica (Halpin-Tsai (3D Aleatorio)), bajo la hipótesis de que el relleno está aleatoriamente distribuido en el compuesto, indicando que la carga tensil puede ser efectivamente transferida desde la matriz a las nanoplaquetas de TrGO. Sin embargo, como se muestra en la Figura 18 (c), con el incremento en la concentración del relleno, el módulo de Young se desvía de la simulación teórica (Halpin-Tsai (2D Alineado) y Halpin-Tsai (3D Aleatorio)). Este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de aglomerados cuando la concentración del relleno incrementa [79], como se muestra en la Figura 9 (c),

disminuyendo la razón de aspecto desde ~286 a ~2.1, y de esta forma evitando un incremento en el módulo [34]. Una tendencia similar se puede observar para la estabilidad térmica sección 4.4. Además, los errores estadísticos en el tamaño del TrGO también son responsables para cambios en el módulo, como lo han reportado Song *et al.* [10]. Por lo tanto, se puede usar un modelo modificado, desarrollado para nanocompuestos polímero/arcilla (nanopartículas laminares), con algunos parámetros nuevos que tienen en cuenta su morfología compleja [98], y poder determinar el módulo de Young (E_g) del relleno,

$$E_g = \frac{N}{t} \cdot E_s \cdot d_s \quad (9)$$

donde t es el espesor de la partícula (aglomerado), E_s es el módulo del TrGO (70 GPa); d_s es el espesor de una sola nanoplaqueta de TrGO (~1.75 nm); N es el número de láminas por apilamiento (aglomerado), suponiendo que es igual para todas las muestras por simplicidad (~120 unidades determinadas aproximadamente por TEM). Tomando en cuenta los datos antes mencionados para partículas laminares pobremente dispersadas en la matriz polimérica, el modelo Halpin-Tsai Ajustado (3D Aleatorio) predice compuestos con valores en el módulo de elasticidad muy similares a los valores experimentales, como se muestra en la Figura 18 (c).

Aunque el modelo Halpin-Tsai predice que los CNT son el mejor relleno, alcanzando valores del módulo de Young superiores que los obtenidos cuando se usa G o TrGO como relleno, los resultados experimentales obtenidos en este estudio muestran que el mejor desempeño mecánico es logrado cuando TrGO es usado como relleno. Este comportamiento puede ser explicado por el anclaje mecánico con la matriz que resulta de la rugosidad superficial a escala nanométrica y la textura arrugada del TrGO, resultando así en una mayor adhesión [34,79,90,91].

4.5.2 Comportamiento Reológico en Fundido de los Compuestos de PP

El comportamiento viscoelástico (módulo de almacenamiento y viscosidad) a bajas frecuencias puede revelar información sobre las interacciones entre partículas, por ejemplo la formación de una red rígida [56,69], mientras a altas frecuencias puede reflejar los movimientos de segmentos poliméricos cortos, con bajo efecto por la presencia de partículas [69]. La Figura 19 muestra la dependencia del módulo de almacenamiento (G') con la frecuencia angular (ω) de los compuestos de PP con rellenos a base de carbono, mostrando que la matriz de PP puro es capaz de relajarse a bajas frecuencias con un comportamiento terminal escalado como $G' \sim \omega^2$ [69]. A mayores concentraciones se hace evidente el fuerte efecto de los rellenos a base de carbono sobre el comportamiento viscoelástico del polipropileno, aumentando varios órdenes de magnitud el G' en comparación al PP, como lo han reportado para otros compuestos de PP con CNT [4,6,14,60,64–66], G [54] y TrGO [6,69].

En particular, la Figura 19 (a) muestra a bajas frecuencias un plateau en G' alrededor de 5% en vol. de CNT, junto con un incremento de más de dos órdenes de magnitud en el módulo, atribuido a la formación de una red percolada dentro del nanocompuesto, la cual limita las relajaciones de las cadenas poliméricas como se ha discutido anteriormente, siendo consistente con resultados de la literatura

[6,14,60,65,66] para sistemas similares. La Figura 19 (b), muestra las características reológicas que presentan los compuestos de PP con G, concluyendo que con este tipo de relleno, son necesarias altas concentraciones (>20% en vol.) para poder modificar el comportamiento reológico. Un comportamiento diferente es observado para los compuestos de PP/TrGO (Figura 19 (c)), con valores de G' menores que el PP en todo el rango de frecuencias, para compuestos con bajas concentraciones (1 y 2% en vol.) de TrGO. Estos resultados son similares a los reportados por Li *et al.* [6], quienes atribuyen esta disminución en el módulo al deslizamiento interlaminar en compuestos PP/TrGO debido a la baja fricción superficial (o delaminación) del grafito. Sin embargo, cuando la concentración de TrGO incrementa, el módulo elástico se vuelve independiente de la frecuencia y alrededor de 5% en vol. existe un incremento de más de dos órdenes de magnitud de G' . La Figura 19 (d) muestra que el módulo G' de los compuestos híbridos incrementa significativamente a bajas concentraciones de CNT, contrarrestando el deslizamiento interlaminar del TrGO a bajas concentraciones. Esto puede ser atribuido a la facilidad en la formación de una red percolada, debido a la mayor dispersión del nanorelleno dentro de la matriz (Figura 9 (d)).

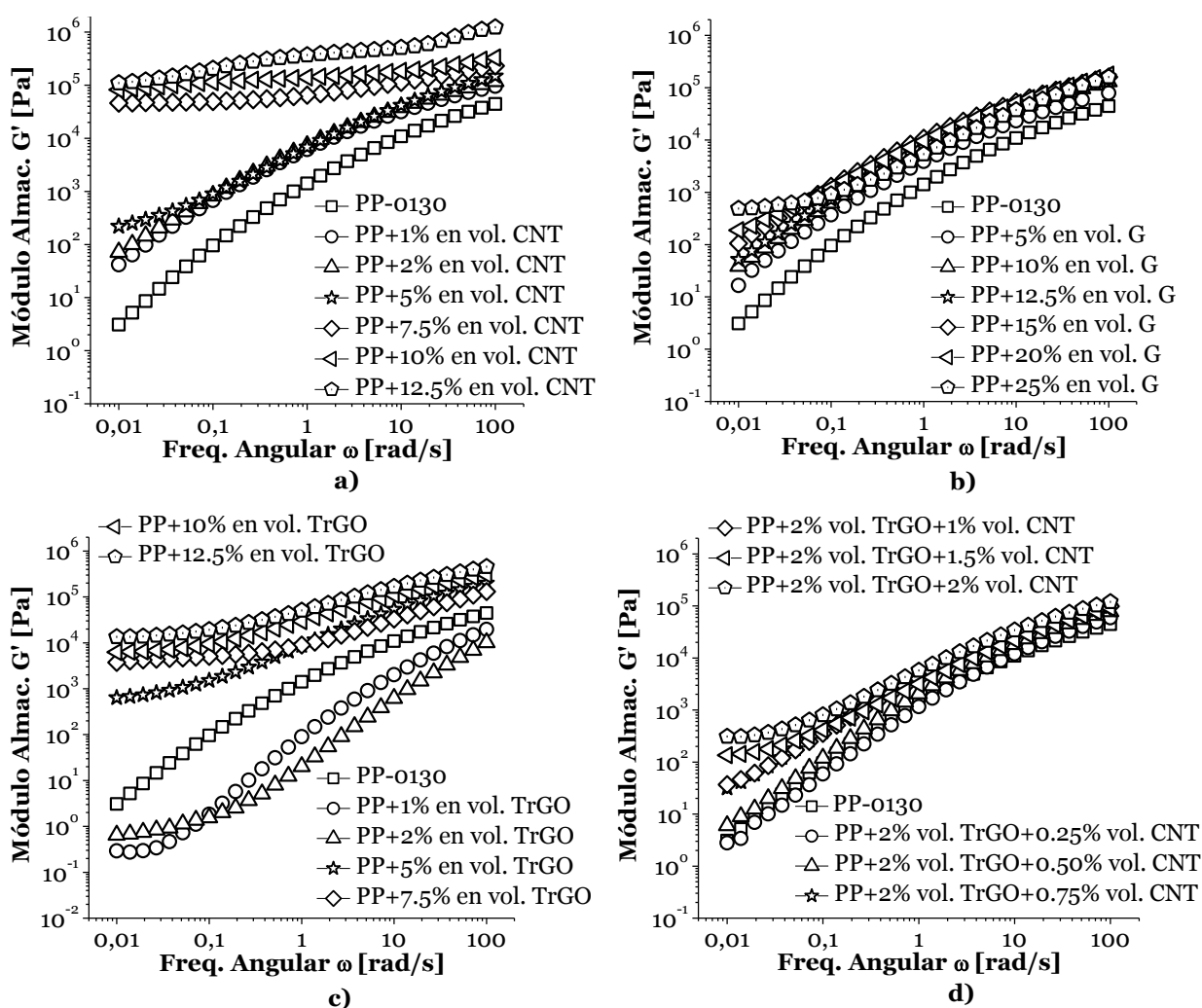


Figura 19. Módulo de almacenamiento (G') de compuestos de PP con a) CNT, b) G, c) TrGO y d) 2% vol. TrGO/CNT con un barrido de la frecuencia como una función de la concentración del relleno a 190 °C.

Las propiedades elásticas del polímero fundido incrementan con la adición de partículas rígidas (como rellenos), llevando eventualmente a una transición líquido-sólido en el umbral de percolación [71]. El ángulo de fase (δ) entre la respuesta elástica y viscosa de una muestra es muy sensible a esta transición para sistemas poliméricos heterogéneos [14]. Por otra parte, durante el proceso de mezclado en fundido, pueden ocurrir reacciones de degradación, disminuyendo el peso molecular de la matriz polimérica. Por lo tanto, los gráficos van Gurrp-Palmen son empleados para estudiar cambios estructurales en los compuestos poliméricos independiente de cambios en sus pesos moleculares, mostrando el ángulo de fase versus el módulo complejo ($|G^*|$) [99]. El módulo complejo $|G^*|$, el ángulo de fase δ son dados por,

$$G^* = G' + iG'' \quad (10)$$

$$\delta = \tan^{-1} \left(\frac{G''}{G'} \right) \quad (11)$$

donde en el polímero fundido un comportamiento similar a un líquido es indicado por,

$$\lim_{G^* \rightarrow 0} \delta = 90 \quad (12)$$

mientras para un comportamiento sólido el plateau en el ángulo de fase δ cae hacia cero [56–58,71,99]. La Figura 20, muestra los gráficos van Gurrp-Palmen para varias muestras. Para el PP y los Compuestos con bajas concentraciones de relleno una disminución continua de $\tan \delta$ con $|G^*|$ es observado. Sin embargo, con el incremento de la concentración de relleno, la aparición de un máximo en δ es observado, asociado a la formación de una red pseudo-sólida (o red percolada) [14].

Para el PP, el cual puede estar completamente relajado a 190 °C, el valor de δ es cercano a 90 ° a bajos valores de $|G^*|$, mostrando el comportamiento de un fluido. La desviación de δ desde 90 ° a altos valores de $|G^*|$ puede estar asociado con la respuesta elástica de las cadenas poliméricas, resultando de una red formada por las cadenas poliméricas enredadas en polímero fundido. La Figura 20 (a) muestra una disminución significativa en el ángulo de fase (una desviación de δ desde 90 °) a bajos valores de módulo complejo cuando se incrementa la concentración de CNT alrededor de 5% en vol., indicando la transición líquido-sólido, posiblemente ocurre a una concentración entre 2 y 5% en vol. de CNT. Mientras que los compuestos de PP con G (Figura 20 (b)) requieren altas concentraciones ($\geq 20\%$ en vol.) para mostrar una transición de líquido a sólido. En cuanto a los compuestos basados en TrGO, la Figura 20 (c) muestra que para lograr la transición líquido-sólido, se requiere una concentración mayor que la necesaria cuando se utilizan CNT. Cabe resaltar, que a bajas concentraciones (1 y 2% en vol.) de TrGO se muestra un efecto relevante en el comportamiento de δ a bajo módulo complejo, como se muestra en la Figura 20 (c), confirmando que el efecto de disminución en la viscosidad es debido al deslizamiento interlaminar en los compuestos de PP con TrGO (relacionado con la fácil delaminación del grafito) y no está relacionado con cambios en el peso molecular debido a la degradación de las cadenas poliméricas. Los compuestos híbridos (Figura 20 (d)) muestra que el umbral de percolación reológica puede determinarse entre 1 y 1.5% en vol. de CNT, disminuyendo la concentración necesaria para formar una red percolada dentro del compuesto híbrido, resultando en un ahorro económico. Los gráficos de van Gurrp-Palmen demuestran la zona la de concentración

aproximada donde ocurre la transición de líquido a sólido, y el contenido estimado de relleno para dicha transición es conforme con los valores determinados a partir de las curvas de G' (Figura 19) como se discutió anteriormente.

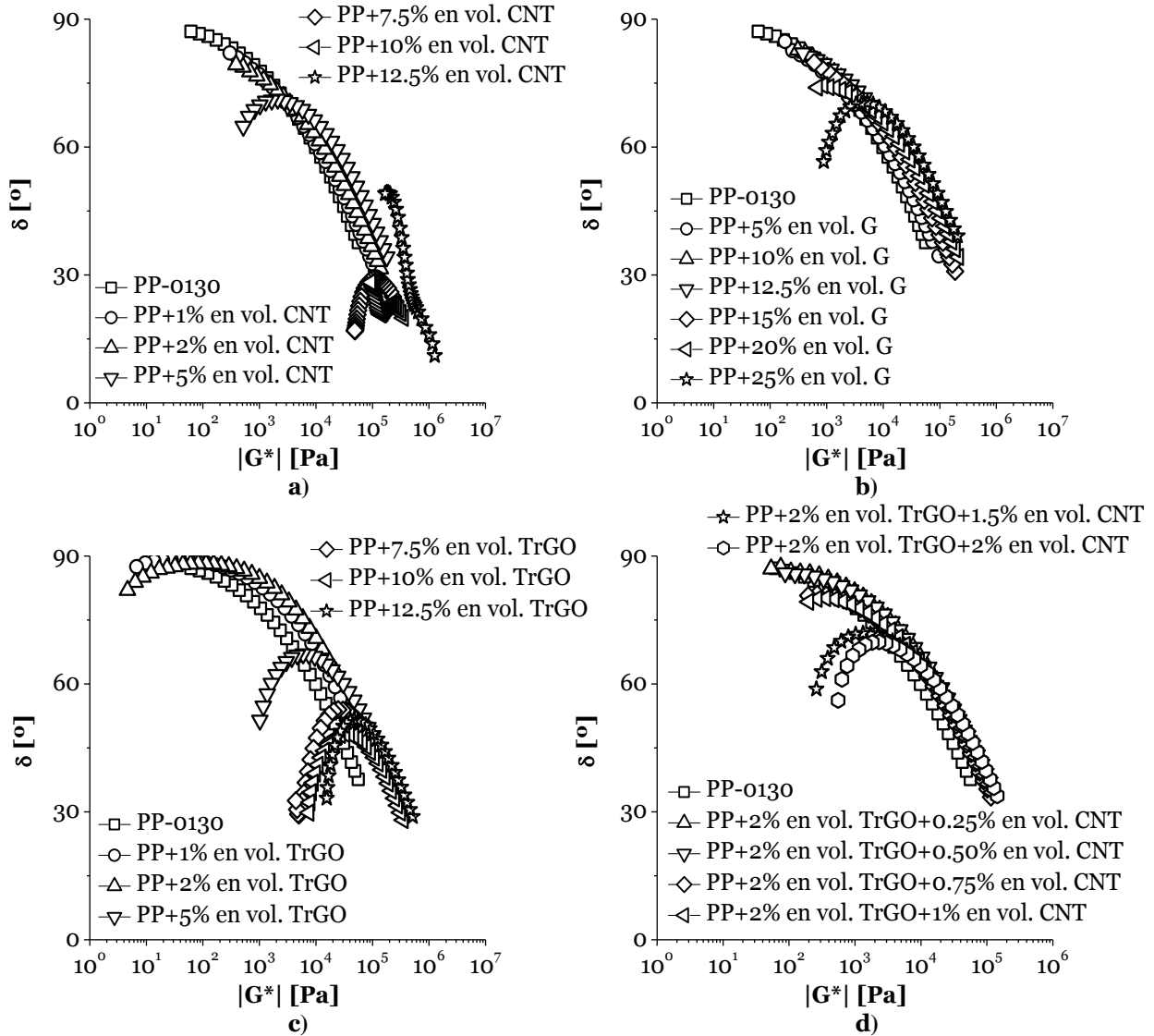


Figura 20. Gráficos van Gyrp-Palmen para compuestos de PP con rellenos a base de carbono medidos a 190 °C.

Ya que G' es más sensible en la zona de baja frecuencia, los valores de G' a 0.01 rad/s ($G'_{0.01}$) de los compuestos de PP son graficados en función de la fracción volumétrica (ϕ), como se muestra en la Figura 21 (a). En esta Figura, el módulo $G'_{0.01}$ incrementa drásticamente después de que se alcanza una concentración crítica, ya que la respuesta viscoelástica del compuesto polimérico cambia desde un líquido Newtoniano a un sólido Hookeano ideal, mostrando una respuesta reológica no terminal a bajas frecuencias [67]. Esta concentración crítica de relleno, representa el umbral de percolación reológica (ϕ_p). El plateau en el módulo G' se espera que incremente con la concentración siguiendo una ley de potencia simple [67,71,100],

$$G'(\phi) = k(\phi - \phi_p)^v \quad (13)$$

donde ϕ es la fracción volumétrica del relleno y ν es el exponente de la ley de potencia. El umbral de percolación reológica (ϕ_p) puede ser obtenido a partir de la regresión lineal de los datos en la región de la ley de potencia, suponiendo que $\phi > \phi_p$ como se muestra en la ecuación (13). Una esperada relación de ley de potencia entre G' y $(\phi - \phi_p)$ en el inicio de la percolación reológica es mostrado en la Figura 21 (b). Los valores del umbral de percolación de los compuestos de PP con CNT, G, TrGO, y 2% en vol. TrGO/CNT son $\sim 4.9\%$ en vol., $>20\%$ en vol., $\sim 3.9\%$ en vol. y $>1\%$ en vol., respectivamente, sugiriendo que la mayor razón de aspecto de los CNT (o TrGO), junto con una mayor dispersión (compuestos híbridos) conduce a un menor valor de percolación. Los valores de ν derivados pueden ser afectados por la temperatura de ensayo y la frecuencia [14], y se localizan en un pequeño rango de 0.84 a 1.45 para el presente estudio.

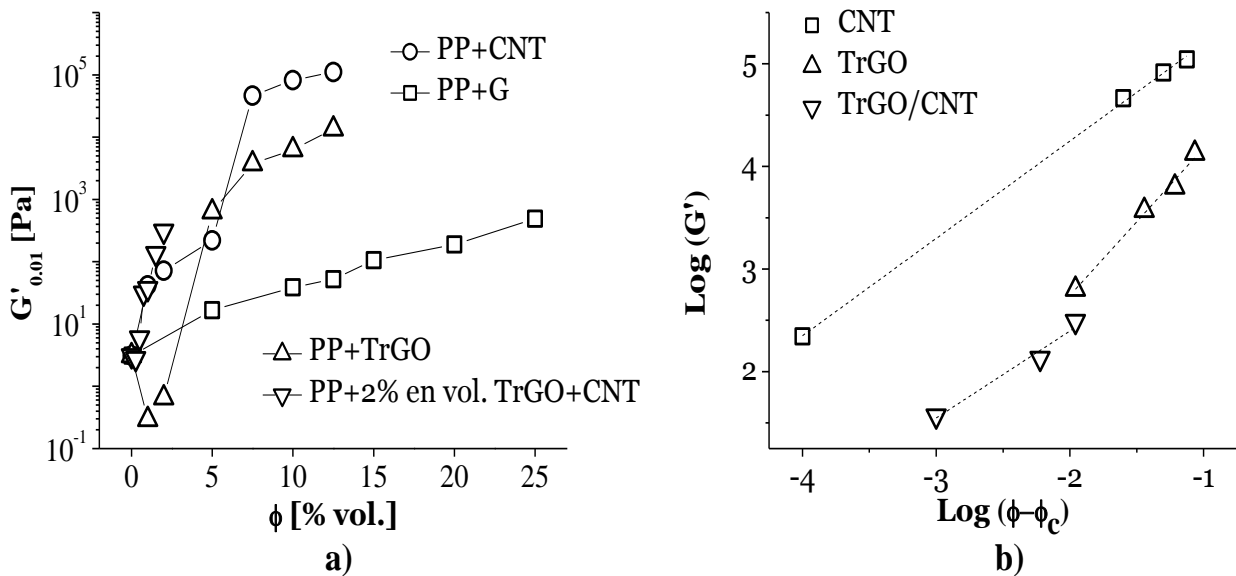


Figura 21. a) Módulo de almacenamiento (G') a una frecuencia angular de 0.01 rad/s para los compuestos de PP, como una función de la concentración del relleno. b) Gráfico log-log de G' versus la fracción volumétrica reducida.

Otro método alternativo [14,57,71] para estimar el umbral de percolación con reometría es mostrado en la Figura 22. La tangente de pérdida ($\tan \delta$) de una medida reométrica aumenta por la disminución de la frecuencia angular ω para líquidos, y cae a hacia cero para sólidos [71]. Los datos del gráfico multifrecuencia muestran una disminución en la tangente de pérdida con el incremento en la concentración de rellenos; esta disminución es más pronunciada a bajas frecuencias (o zona percolada). Además, la tangente de pérdida se vuelve independiente de la frecuencia en el umbral de percolación, haciendo que las líneas que conectan los puntos medidos a diferentes frecuencias, se entrecrucen (o intercepten) en un mismo punto (umbral de percolación). Mientras esto es cierto para sistemas homogéneos [101] y algunos sistemas heterogéneos, como compuestos de PP con CNT [14], las muestras preparadas por mezclado en fundido en el estudio, muestran que este intercepto es algo dependiente de la frecuencia de manera similar a lo reportado por Ratzsch [71]. Se usa el intercepto de las líneas entre 0.01 y 0.1 rads^{-1} , ya que la mayoría de las líneas que conectan los puntos medidos a diferentes frecuencias son cercanos a este punto de intersección.

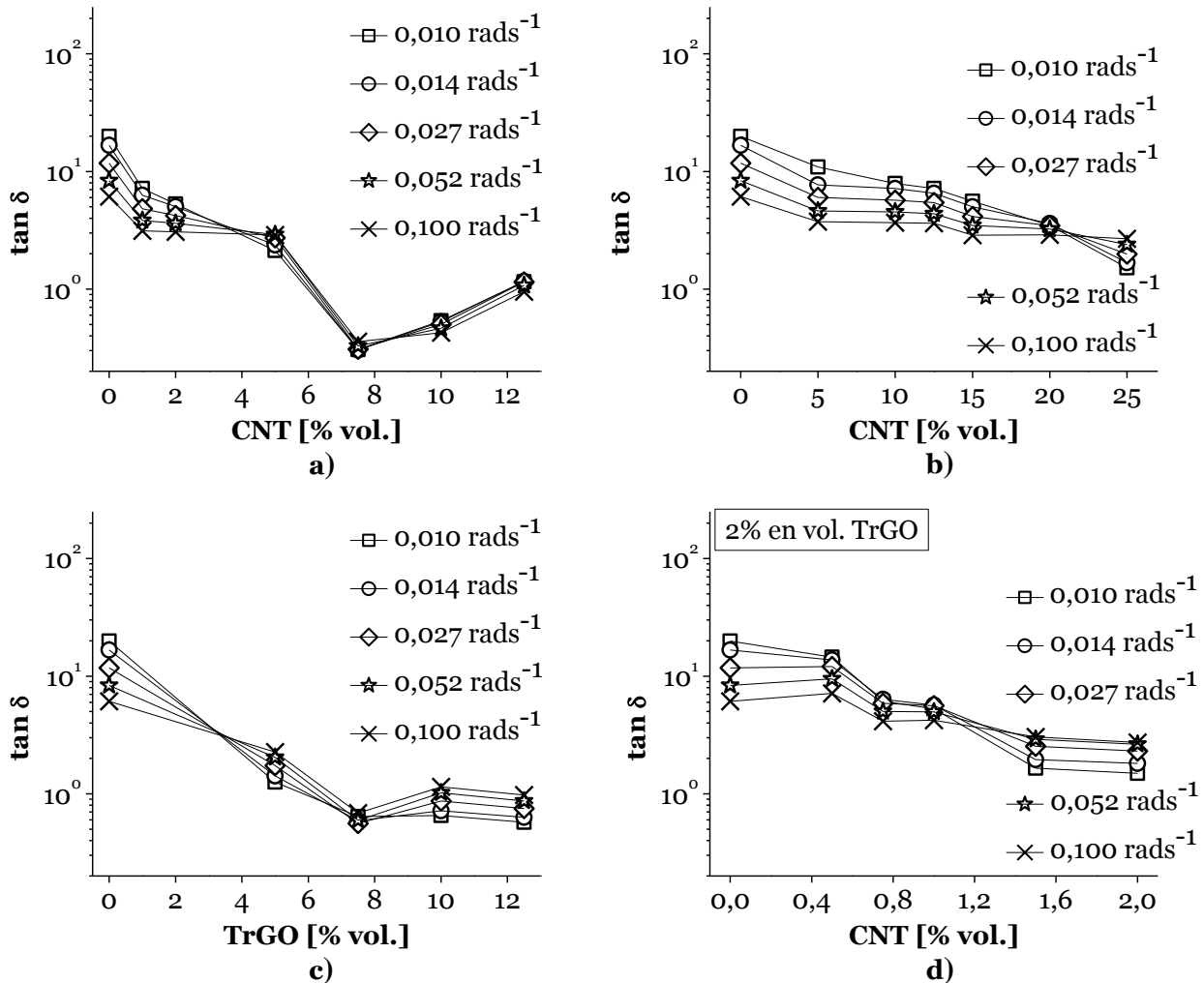


Figura 22. Tangente de pérdida δ versus concentración de relleno en compuestos de PP con a) CNT, b) G, c) TrGO, y d) 2% en vol. TrGO/CNT para diferentes frecuencias angulares ω , todos a 190 °C.

El umbral de percolación reológica resultante ϕ_p (Figura 22) que puede ser determinado por el punto de convergencia, es $\sim 3.9\%$ en vol., $\sim 21.2\%$ en vol., $\sim 3.3\%$ en vol. y $\sim 1.1\%$ en vol. para compuestos de PP/CNT, PP/G, PP/TrGO y PP/2% en vol. TRGO/CNT, respectivamente. Digno de mención, es que las muestras con baja concentración (1 y 2% en vol.) de TrGO no fueron tomadas en cuenta en la Figura 22 (c), puesto que poseen menores módulos G' y G'' que el PP, generando errores de cálculo por este método. Estos valores de ϕ_p en los compuestos de PP son similares a los valores obtenidos anteriormente por el ajuste de la ley de potencia cuando $\phi > \phi_p$.

Como ya se ha mencionado anteriormente la viscosidad (η) a bajas frecuencias revela información sobre las interacciones entre las partículas, resultando en la formación de una red rígida por encima de algún valor (concentración) umbral. La Figura 23, muestra la variación de la viscosidad compleja (medida a 0.01 rad/s y 190 °C), con el incremento en la concentración de rellenos a base de carbono. Es evidente (de acuerdo a la Figura 23) que en los compuestos de PP con CNT, el umbral de percolación reológica es $\sim 5\%$ en vol., mostrando un marcado incremento en la viscosidad, mientras

que en los compuestos de PP con G el umbral de percolación reológica es alcanzado sólo a altas concentraciones que exceden el 20% en vol. Por otro lado, comparado con el PP, los compuestos que tienen bajas concentraciones (1 y 2% en vol.) de TrGO tienen una menor viscosidad, como se ha discutido con anterioridad y como se evidencia en la Figura 19 y la Figura 20. Sin embargo, cuando se excede el 2% en vol. de TrGO, se puede alcanzar el umbral de percolación reológica, incrementando drásticamente (en varios órdenes de magnitud) la viscosidad. Los compuestos híbridos muestran que a pesar de tener 2% en vol. de TrGO, la adición de ~1% en vol. de CNT es capaz de modificar el comportamiento viscoelástico, contrarrestando la baja viscosidad de las mezclas binarias de PP/TrGO a esta misma concentración, alcanzando el umbral de percolación junto con un incremento continuo en su viscosidad. Este comportamiento es consistente con lo discutido anteriormente para la Figura 19, Figura 20 y Figura 22, y los valores de percolación reológica encontrados.

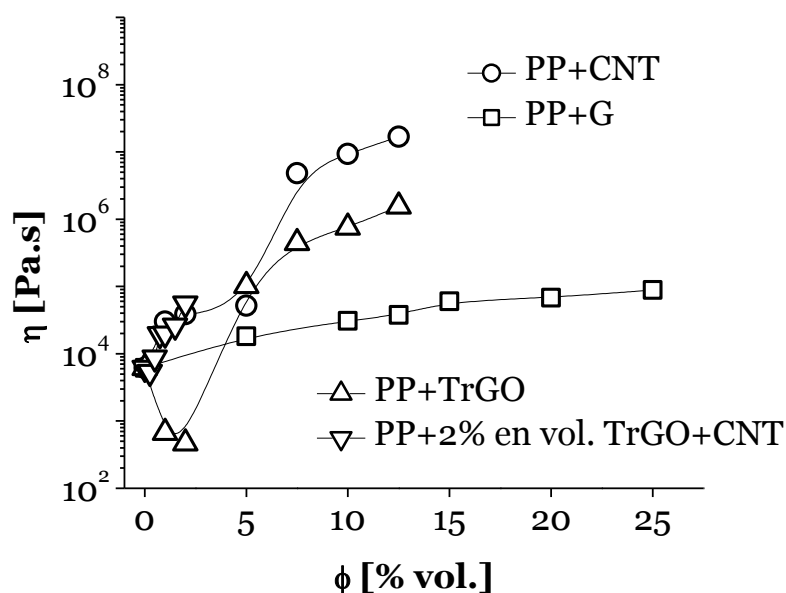


Figura 23. Viscosidad compleja de los compuestos de PP con rellenos a base de carbono, medida a 0.01 rad/s a 190 °C.

Los umbrales de percolación de ~4,9% en vol. y ~3,9% en vol. (determinados por la regresión lineal de la ecuación (13)) para compuestos de PP/CNT y PP/TrGO, respectivamente, son mayores que los valores de percolación eléctrica (~2% en vol. de CNT y ~3% en vol. TrGO) como se determinó en la sección 4.3.1. La diferencia entre los valores de percolación reológica y percolación eléctrica puede ser debida a los diferentes mecanismos de percolación según el tipo de relleno a base de carbono. En el caso de compuestos de PP con CNT, Pötschke *et al.* [59] han reportado que la inmovilidad de las cadenas poliméricas determina el umbral de percolación reológica. Esta inmovilidad es debida a combinación entre el polímero y la red de CNT formada por el enredo entre las cadenas poliméricas cuando dos nanotubos están lo suficientemente cerca uno del otro a una distancia menor que le radio de giro de la cadena polimérica [14,56,59]. Como resultado, la percolación reológica puede ser lograda cuando la red de CNT está parcialmente construida y la distancia partícula-partícula es aproximadamente el tamaño de la cadena polimérica. En el caso de la percolación eléctrica, sólo la red de rellenos conductores contribuye a la conductividad [14]. Los CNT deben estar

directamente en contacto unos con otros, o localizarse dentro de distancias menores a la distancia de salto de electrones [13,79], que está en el rango de unos pocos nanómetros. Como consecuencia, se requieren más CNT para acercarse finalmente a la percolación eléctrica. Sin embargo, en el presente estudio, los materiales compuestos de PP con rellenos a base de carbono, tienen una percolación reológica ligeramente mayor que la percolación eléctrica, probablemente debido al estado de dispersión no homogéneo, donde tanto los agregados macroscópicos como los nanorellenos dispersos contribuyen, tal como se ha reportado en otros estudios [71].

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

5.1 Conclusiones

El presente trabajo de investigación aporta conocimiento importante sobre el desarrollo de materiales compuestos de PP con rellenos a base de carbono, mediante el mezclado en fundido, evaluando la conductividad eléctrica, la estabilidad térmica y comportamiento mecánico. Las condiciones de proceso estudiadas permitieron obtener en forma sencilla, materiales compuestos de PP y rellenos derivados del grafito, los cuales presentan propiedades muy similares a los costosos compuestos de PP con CNT. De forma específica, se derivan del trabajo de investigación las siguientes conclusiones:

- i.** El tipo de relleno a base de carbono tiene un impacto significativo sobre la conductividad eléctrica. Nanopartículas con alta razón de aspecto, tales como CNT y TrGO, pueden formar una red percolada en la matriz polimérica, a menores concentraciones de relleno en comparación con el G.
- ii.** El tratamiento térmico de recocido en los compuestos de PP/CNT y PP/G, mostró un incremento relevante en la conductividad eléctrica de estos materiales. Sin embargo, el recocido en los compuestos de PP/TrGO no mostró ningún efecto, posiblemente relacionado con la estructura arrugada del TrGO, lo cual produce un sustancial incremento en la resistencia a la re-orientación durante el recocido.
- iii.** La estabilidad térmica del PP es notablemente incrementada con la incorporación de rellenos a base de carbono que tengan alta razón de aspecto (CNT o TrGO), logrando aumentar por lo menos 50 °C la estabilidad térmica, con concentraciones que no superan el 5% en vol., mientras que los compuestos de PP con G sólo logran esta estabilidad a porcentajes de incorporación alrededor de 20% en vol.
- iv.** El comportamiento mecánico es muy similar entre los compuestos con CNT, G debido a la aglomeración de los nanorellenos, ya que la razón de aspecto de las partículas disminuye notoriamente, evitando un mayor reforzamiento. Sin embargo, a pesar de presentar aglomeración los compuestos de PP/TrGO, presentan un módulo de Young 15% más alto que los materiales compuestos de PP con CNT. La superioridad en el módulo es posiblemente debida a una mayor transferencia de carga por causa de un anclaje mecánico entre las nanoplaquetas arrugadas de TrGO y la matriz.
- v.** El comportamiento viscoelástico de los compuestos poliméricos depende fuertemente del relleno usado, incrementando el módulo de almacenamiento G' hasta 5, 3, y 4 órdenes de magnitud cuando se usan como rellenos CNT, G, y TrGO, respectivamente.
- vi.** Se aprecia un relevante incremento en la conductividad eléctrica y en la estabilidad térmica con la adición de una segunda estructura (CNT) a los compuestos de PP/TrGO. En particular, con la adición de 1% en vol. de CNT a los

compuestos de PP con 2% en vol. de TrGO se puede obtener un material con una conductividad eléctrica de $\sim 10^{-4}$ S/m y una elevada estabilidad térmica, teniendo como consecuencia un ahorro de $\sim 50\%$ en el uso de los costosos CNT.

5.2 Trabajos Futuros

Considerando el alcance del presente trabajo de tesis doctoral es posible establecer las siguientes líneas de trabajo futuro que permitan aprovechar los resultados y análisis desarrollados:

- i.** Optimizar las condiciones de procesamiento de los materiales compuestos de PP con TrGO, con el objetivo de incrementar la dispersión del nanorelleno dentro de la matriz y lograr así una mayor conductividad eléctrica a menores porcentajes de incorporación. En relación a este punto, es recomendable funcionalizar el TrGO.
- ii.** Desarrollar compuestos poliméricos con TrGO usando como matriz diferentes polímeros, como por ejemplo PE. Para ver como el tipo de polímero puede afectar las propiedades eléctricas y térmicas del nanorelleno.
- iii.** Desarrollar compuestos poliméricos con propiedades ferromagnéticas, a partir de TrGO modificado químicamente.
- iv.** Desarrollar compuestos híbridos polímero/TrGO/partícula aislante con diferentes razones de aspecto, para determinar cómo se puede incrementar las propiedades de los compuestos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Chrissafis, D. Bikiaris, *Thermochim. Acta* 523 (2011) 1.
- [2] E. Amirhossein, N. Hossein, R. Abo-Saeed, Y. Mohamad-Esmaeel, *J. Appl. Sci.* 8 (2008) 545.
- [3] A. Olad, in: B. Reddy (Ed.), *Adv. Divers. Ind. Appl. Nanocomposites*, 2011, pp. 113–138.
- [4] E. Logakis, E. Pollatos, C. Pandis, V. Peoglos, I. Zuburtikudis, C.G. Delides, A. Vatalis, M. Gjoka, E. Syskakis, K. Viras, P. Pissis, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 328.
- [5] Y. Jia, K. Peng, X. Gong, Z. Zhang, *Int. J. Plast.* 27 (2011) 1239.
- [6] Y. Li, J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, Q. Wang, L. Sun, Z. Guo, *Macromol. Chem. Phys.* 212 (2011) 2429.
- [7] A. Funck, W. Kaminsky, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 906.
- [8] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 4227.
- [9] V.G. Sister, E.M. Ivannikova, S.M. Lomakin, a. I. Yamchuk, *Chem. Pet. Eng.* 47 (2012) 741.
- [10] P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, S. Fu, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 4001.
- [11] C. Maier, T. Calafut in: W. Andrew (Ed.), *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*, 1998, pp. 7.
- [12] M. James, ed., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999.
- [13] H. Palza, C. Garzón, O. Arias, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 639.
- [14] Y. Pan, L. Li, *Polymer (Guildf)*. 54 (2013) 1218.
- [15] S.C. Tjong, G.D. Liang, S.P. Bao, *Scr. Mater.* 57 (2007) 461.
- [16] M. Wen, X. Sun, L. Su, J. Shen, J. Li, S. Guo, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 1602.
- [17] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A.K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 638.
- [18] A.B. Sulong, M.I. Ramli, S.L. Hau, J. Sahari, N. Muhamad, H. Suherman, *Compos. Part B Eng.* 50 (2013) 54.

- [19] T.D. Kelly, G.R. Matos, U.S. Geol. Surv. Data Ser. 140 (2014) 1.
- [20] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat. Mater. 6 (2007) 183.
- [21] D.D.L. Chung, J. Mater. Sci. 37 (2002) 1475.
- [22] W. Thongruang, R.J. Spontak, C.M. Balik, Polymer (Guildf). 43 (2002) 3717.
- [23] S. Radhakrishnan, B.T.S. Ramanujam, a. Adhikari, S. Sivaram, J. Power Sources 163 (2007) 702.
- [24] V.S. Mironov, J.K. Kim, M. Park, S. Lim, W.K. Cho, Polym. Test. 26 (2007) 547.
- [25] C. Hui, L. Hong-bo, Y. Li, L. Jian-xin, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 3105.
- [26] A. Müller, P. Kauranen, A. von Ganski, B. Hell, J. Power Sources 154 (2006) 467.
- [27] R. Dweiri, J. Sahari, J. Power Sources 171 (2007) 424.
- [28] Z. Sun, D.K. James, J.M. Tour, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 2425.
- [29] H. Kim, A. Abdala, C. Macosko, Macromolecules (2010) 6515.
- [30] K.S. Novoselov, a K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, a a Firsov, Science 306 (2004) 666.
- [31] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W. a de Heer, Science 312 (2006) 1191.
- [32] S.C. Tjong, Express Polym. Lett. 6 (2012) 437.
- [33] S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Carbon N. Y. 44 (2006) 3342.
- [34] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Polymer (Guildf). 52 (2011) 5.
- [35] P. Steurer, R. Wissert, Macromol. Rapid Commun. (2009) 316.
- [36] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 1178.
- [37] D.C. Marcano, D. V Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, ACS Nano 4 (2010) 4806.
- [38] W.H. Jr, R. Offeman, J. Am. Chem. ... 208 (1958) 1937.
- [39] L. Ren, X. Wang, S. Guo, T. Liu, J. Nanoparticle Res. 13 (2011) 6389.
- [40] H. Kim, Y. Miura, C.W. Macosko, Chem. Mater. 22 (2010) 3441.

- [41] Y. Guo, C. Bao, L. Song, B. Yuan, Y. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 7772.
- [42] O.C. Compton, S.T. Nguyen, *Small* 6 (2010) 711.
- [43] S. Stankovich, D. a. Dikin, R.D. Piner, K. a. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon* N. Y. 45 (2007) 1558.
- [44] M.J. McAllister, J.-L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A. a. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I. a. Aksay, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4396.
- [45] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D. a Saville, I. a Aksay, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8535.
- [46] H. Kang, A. Kulkarni, S. Stankovich, R.S. Ruoff, S. Baik, *Carbon* N. Y. 47 (2009) 1520.
- [47] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14006.
- [48] M. Jin, H.-K. Jeong, T.-H. Kim, K.P. So, Y. Cui, W.J. Yu, E.J. Ra, Y.H. Lee, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 275402.
- [49] S. Stankovich, D. Dikin, G. Dommett, *Nature* 442 (2006) 282.
- [50] Y. Huang, Y. Qin, Y. Zhou, H. Niu, Z.-Z. Yu, J.-Y. Dong, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4096.
- [51] M.A. Milani, R. Quijada, N.R.S. Basso, A.P. Graebin, G.B. Galland, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 50 (2012) 3598.
- [52] M.A. Milani, D. González, R. Quijada, N.R.S. Basso, M.L. Cerrada, D.S. Azambuja, G.B. Galland, *Compos. Sci. Technol.* 84 (2013) 1.
- [53] K. Wakabayashi, C. Pierre, D.A. Dikin, R.S. Ruoff, T. Ramanathan, L.C. Brinson, J.M. Torkelson, *Macromolecules* 41 (2008) 1905.
- [54] K. Wakabayashi, P.J. Brunner, J. Masuda, S. a. Hewlett, J.M. Torkelson, *Polymer (Guildf)*. 51 (2010) 5525.
- [55] B. Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1495.
- [56] M.R. Nobile, *Wiley Encyclopedia of Composites, Second Edi*, John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [57] M.R. Nobile, in: T. McNally, P. Pötschke (Eds.), *Polym. Nanotub. Compos. Prep. Prop. Appl.*, Woodhead Publishing Limited, 2011, pp. 428–481.

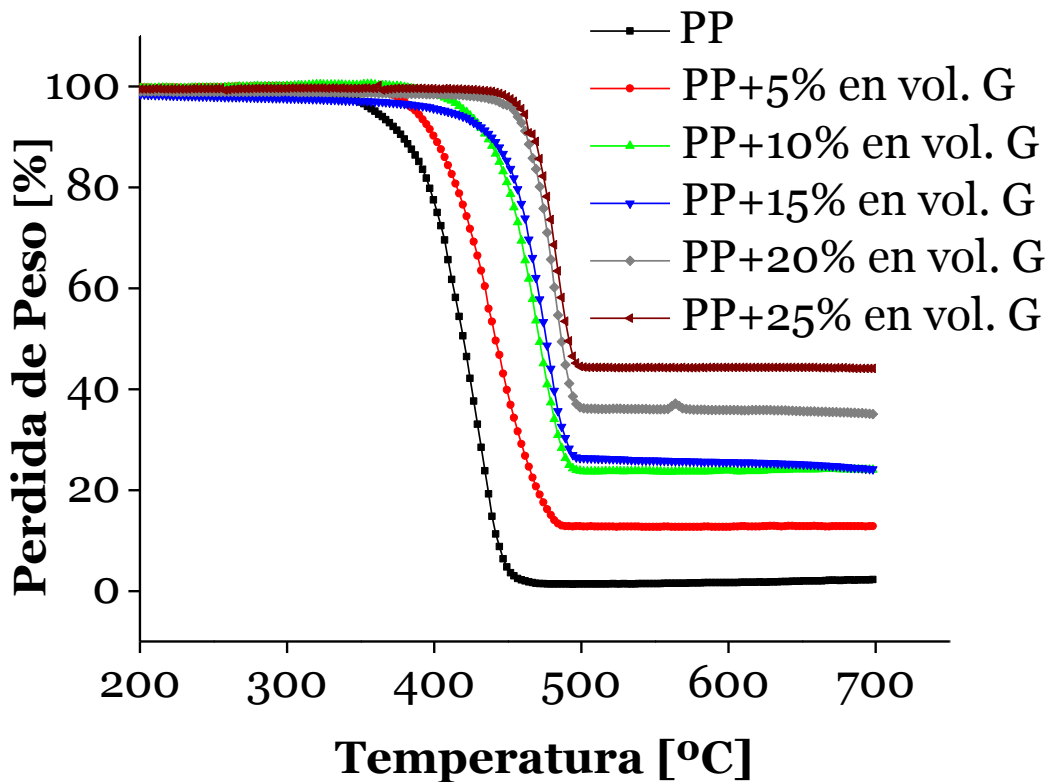
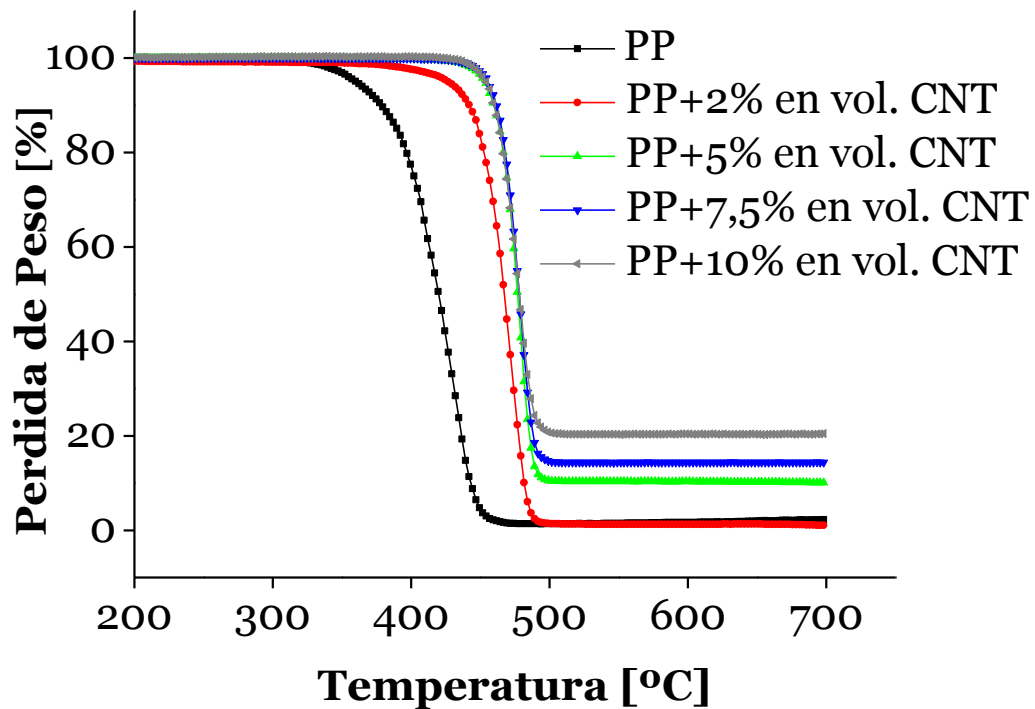
- [58] O. Valentino, M. Sarno, N.G. Rainone, M.R. Nobile, P. Ciambelli, H.C. Neitzert, G.P. Simon, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 40 (2008) 2440.
- [59] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, D. Lellinger, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 8863.
- [60] D. Bikiaris, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 2884.
- [61] K. Prashantha, *eXPRESS Polym. Lett.* 2 (2008) 735.
- [62] B.H. Cipriano, A.K. Kota, A.L. Gershon, C.J. Laskowski, T. Kashiwagi, H. a. Bruck, S.R. Raghavan, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 4846.
- [63] Y. Huang, S. Ahir, E. Terentjev, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 125422.
- [64] S.B. Kharchenko, J.F. Douglas, J. Obrzut, E. a Grulke, K.B. Migler, *Nat. Mater.* 3 (2004) 564.
- [65] K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1756.
- [66] D. Xu, Z. Wang, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 330.
- [67] A. Kasgoz, D. Akin, A. Durmus, *Polym. Eng. Sci.* (2012).
- [68] H. Kim, C.W. Macosko, *Macromolecules* 41 (2008) 3317.
- [69] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L.T. Drzal, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1446.
- [70] H. Kim, C.W. Macosko, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 3797.
- [71] K.-F. Ratzsch, V. Cecen, F. Tölle, K.-A. Wartig, R. Thomann, R. Mülhaupt, C. Friedrich, *Macromol. Mater. Eng.* (2014) n/a.
- [72] E.G. Pogorelov, A.I. Zhbanov, Y.-C. Chang, S. Yang, *Langmuir* 28 (2012) 1276.
- [73] H.-D. Bao, Z.-X. Guo, J. Yu, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 3826.
- [74] G.D. Liang, S.P. Bao, S.C. Tjong, *Mater. Sci. Eng. B* 142 (2007) 55.
- [75] L. Liu, J.C. Grunlan, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2343.
- [76] W.-D. Zhang, I.Y. Phang, T.X. Liu, *Adv. Mater.* 18 (2006) 73.
- [77] G. Zheming, L. Chunzhong, W. Gengchao, Z. Ling, C. Qilin, L. Xiaohui, *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010) 10.
- [78] H. Kim, S. Kobayashi, M. a. AbdurRahim, M.J. Zhang, A. Khusainova, M. a. Hillmyer, A. a. Abdala, C.W. Macosko, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 1837.

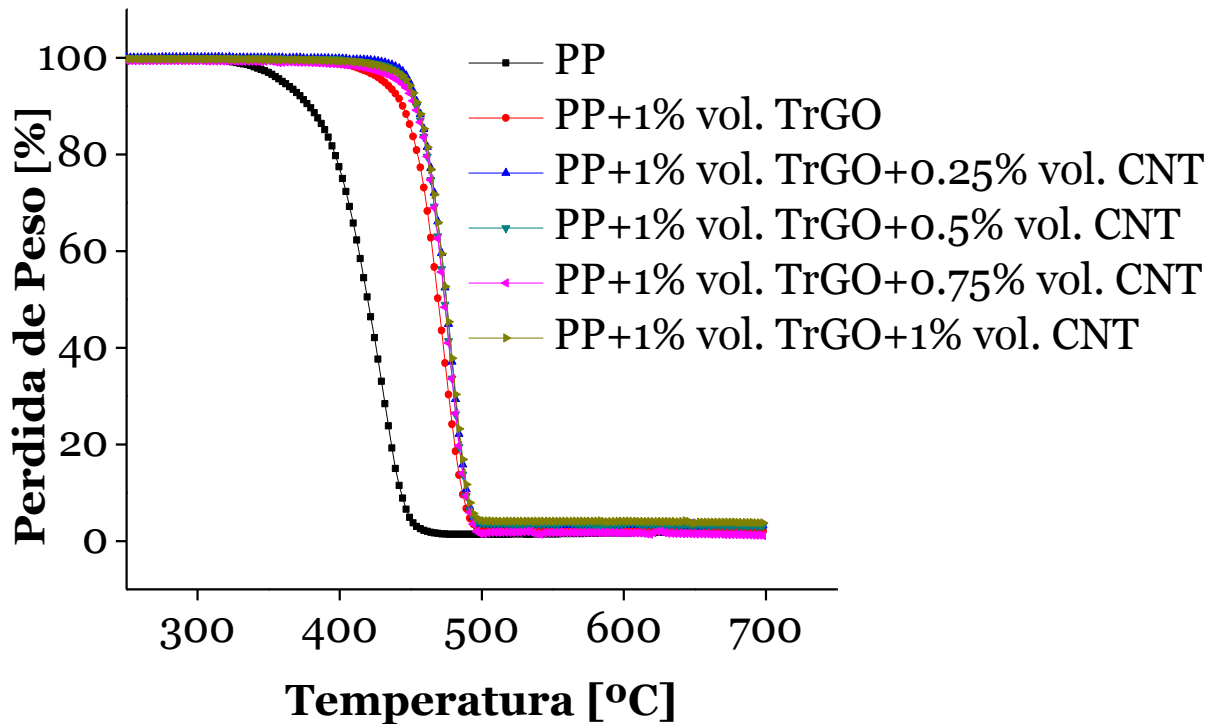
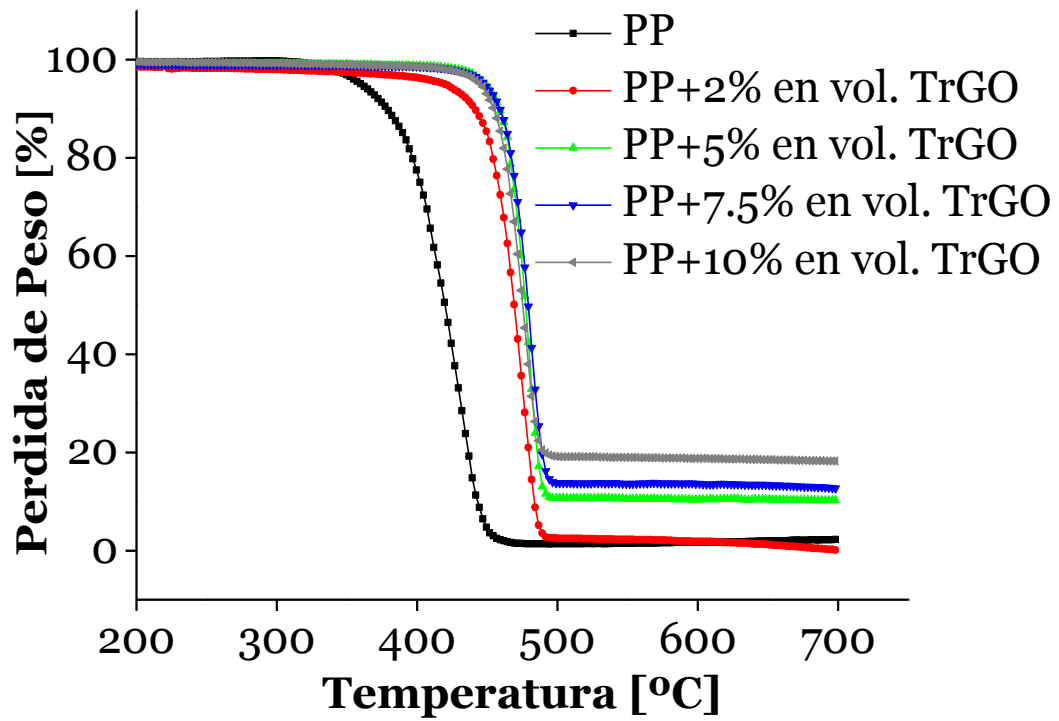
- [79] C. Garzón, H. Palza, *Compos. Sci. Technol.* 99 (2014) 117.
- [80] V. Panwar, V.K. Sachdev, R.M. Mehra, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 573.
- [81] S.H. Foulger, *J. Appl. Polym. Sci.* 72 (1998) 1573.
- [82] T. Ezquerra, M. Connor, S. Roy, *Compos. Sci. ...* 61 (2001) 903.
- [83] A. Linares, J.C. Canalda, M.E. Cagiao, M.C. Garcí, (2008) 7090.
- [84] W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1486.
- [85] Q. Xue, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 323.
- [86] H. Palza, M. Kappes, F. Hennrich, M. Wilhelm, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 1361.
- [87] D.W. Schaefer, R.S. Justice, *Macromolecules* 40 (2007) 8501.
- [88] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 761.
- [89] M. Razavi-Nouri, M. Ghorbanzadeh-Ahangari, A. Fereidoon, M. Jahanshahi, *Polym. Test.* 28 (2009) 46.
- [90] M. a Rafiee, J. Rafiee, I. Srivastava, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, N. Koratkar, *Small* 6 (2010) 179.
- [91] T. Ramanathan, a a Abdala, S. Stankovich, D. a Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I. a Aksay, R.K. Prud'Homme, L.C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 327.
- [92] R.J. Young, I. a. Kinloch, L. Gong, K.S. Novoselov, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 1459.
- [93] M. Mu, K.I. Winey, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 17923.
- [94] S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, Y.-W. Mai, *Compos. Part B Eng.* 39 (2008) 933.
- [95] J.C. Halpin, 16 (1976).
- [96] M. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, *ACS Nano* 3 (2009).
- [97] M. Karevan, R. V Pucha, A. Bhuiyan, K. Kalaitzidou, *Carbon Lett.* 11 (2010) 325.
- [98] H. Palza, R. Vergara, P. Zapata, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 535.
- [99] M. Van Gorp, J. Palmen, *Rheol. Bull.* 67 (1998) 5.

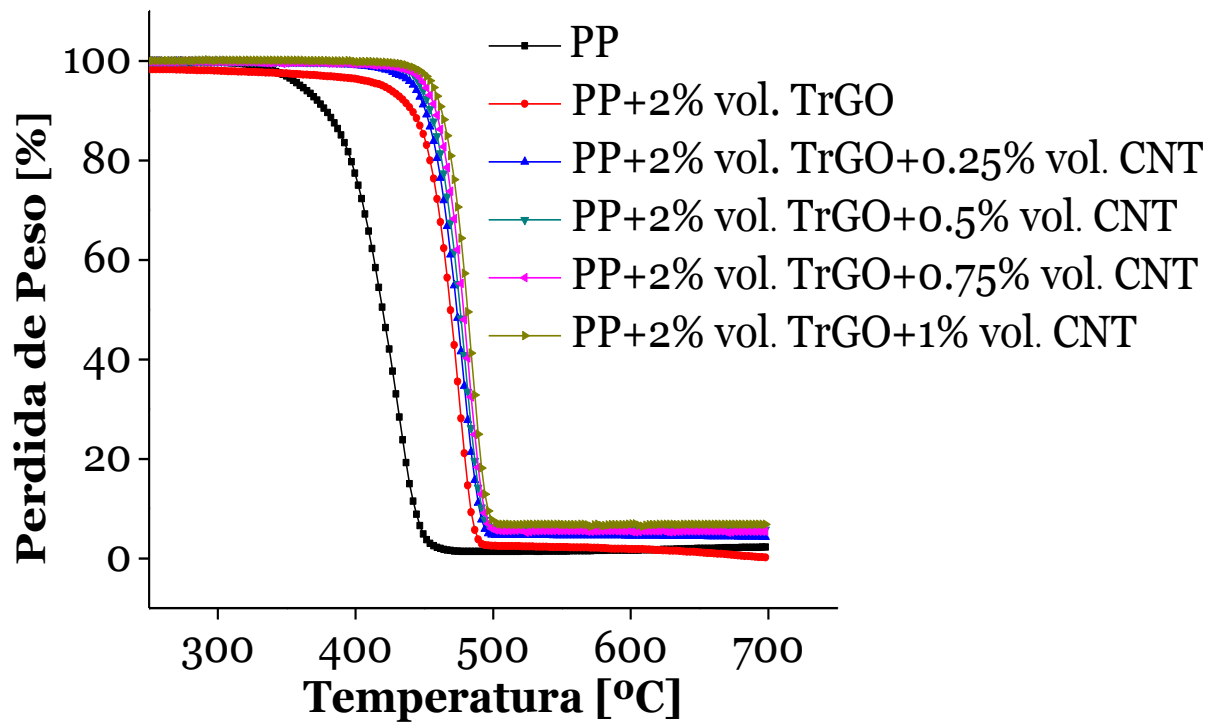
- [100] J. Vermant, S. Ceccia, M.K. Dolgovskij, P.L. Maffettone, C.W. Macosko, J. Rheol. (N. Y. N. Y). 51 (2007) 429.
- [101] Y. Aoki, L. Li, M. Kakiuchi, Macromolecules 31 (1998) 8117.

ANEXOS

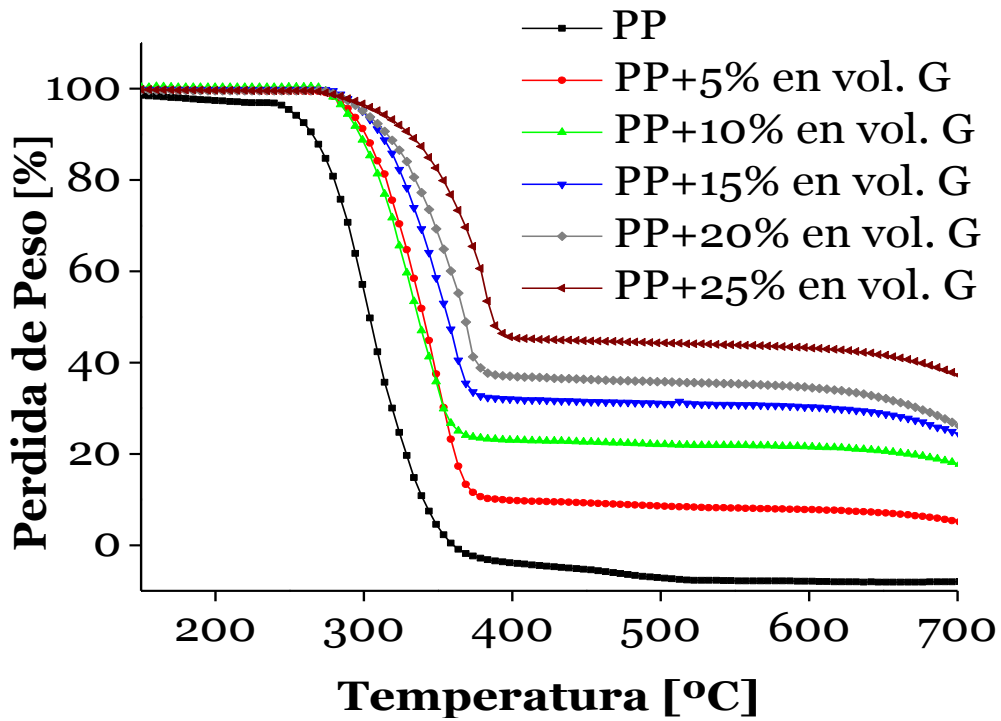
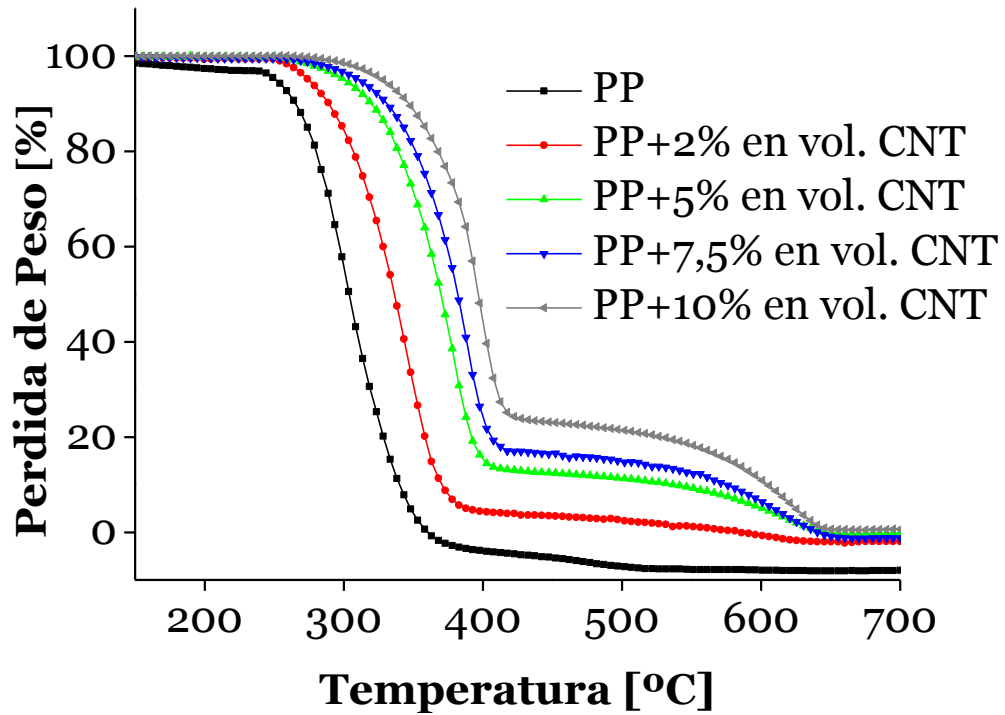
Anexo A. Gráficos de análisis termogravimétrico (TGA) de los compuestos de PP con rellenos a base de carbono en atmósfera inerte (N₂).

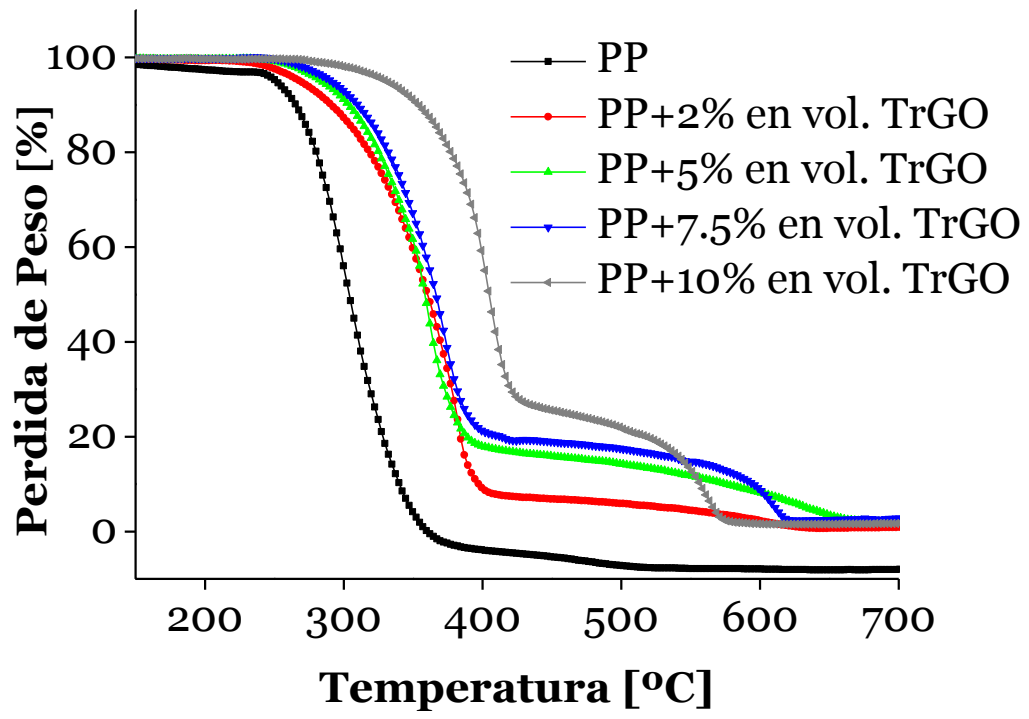






Anexo B. Gráficos de análisis termogravimétrico (TGA) de los compuestos de PP con rellenos a base de carbono en atmósfera oxidativa (aire).







Contents lists available at ScienceDirect

Composites Science and Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compscitech

Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process



Cristhian Garzón*, Humberto Palza

Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Beauchef 861, Casilla 277, Santiago, Chile

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 January 2014

Received in revised form 11 April 2014

Accepted 13 May 2014

Available online 22 May 2014

Keywords:

A. Polymer–matrix composites (PMCs)

Carbon-based fillers

A. Hybrid composites

B. Electrical properties

E. Annealing

ABSTRACT

Polypropylene (PP) composites with different carbon-based fillers such as graphite (G), thermally reduced graphene oxide (TrGO), and carbon nanotubes (CNT) were prepared by the melt mixed method and the effect of the kind of particle and the annealing process on the electrical behavior was analyzed. Our results show that the electrical conductivity of the resulting composites strongly depends on the filler used. The lowest electrical percolation threshold is obtained when CNT is used as filler whereas when TrGO is used this threshold increases by a factor of two. Noteworthy, composites based on G-microparticles present a percolation process at concentrations one order of magnitude higher than those based on CNT. By annealing the composites at the melt state, the electrical conductivity can be improved several orders of magnitude although depending on the carbon-based particle and its concentration. In particular, composites at concentrations of CNT and G around the percolation threshold are largely affected by the annealing process. The electrical conductivity can also be increased by adding CNT particles to PP/TrGO composites having as consequence a decrease in its percolation threshold.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Polymer nanocomposites have yielded novel advanced functional materials with improved properties such as electrical conductivity, mechanical, barrier and thermal stability [1,2], among others, that can be used in many fields from electronics to aerospace applications [3]. From the different types of nanoparticles used as filler, carbon-based materials are highlighted, especially carbon nanotubes (CNTs) having outstanding properties such as thermal stability (>700 °C in air), strength (~50 GPa), high aspect ratio (~1000) and electrical conductivity (~10⁶ S/m) [1]. CNTs are mainly used to develop electrical conductive polymer composites by changing the insulating nature of the matrix through a phenomenon known as electrical percolation. However, CNTs present a major drawback related with its high cost explaining the large interest during the last years in polymer composites based on other less expensive carbon nanostructures such as those derived from graphite. Graphite (G) is the most stable carbon form at standard conditions [4]. It is a low-cost natural material with a current annual global production of around 1.15 million tons and a value around of U\$ 1150/ton in 2011 [5]. Because of the large

number of delocalized π electrons in its structure [6], G is a good electrical conductor although is not often used as filler in polymers because of the high incorporations of standard micrometer G-particles (20–50 μm) needed to achieve good conductivities [7–11]. However, during the last years nanoparticles based on modified G, such as graphene or its derivatives, have appeared as filler that could replace expensive CNTs [12]. Graphene has extraordinary properties such as a Young's modulus of 1 TPa and a tensile strength of 130 GPa, becoming the most resistant materials measured. Graphene has also an electrical conductivity of $\sim 6 \times 10^5$ S/m that is not affected by chirality as in CNTs. These properties along with its extremely high specific surface area (around 2630 m²/g) and impermeability to gases, show the great potential of graphene derivatives as filler for improving the properties of polymers [13].

Although there are several methods to obtain graphene, from the scotch-tape to chemical vapor deposition, those based on chemical solution are stressed by its practical approach to scale up the production. These top-down methods break the sp² bonds of G by using strong oxidizing agents (Hummer's process) forming new bonds with functional groups within the structure and producing exfoliated graphite oxide (GO) particles [14]. GO consists of intact graphitic regions interspersed with both sp³-hybridized carbons containing hydroxyl and epoxide functional groups on

* Corresponding author. Tel.: +56 986503884.

E-mail addresses: cgarzon@ing.uchile.cl, cristhianjusty@hotmail.com (C. Garzón).

the top and bottom surfaces of each sheet and sp^2 -hybridized carbons containing carboxyl and carbonyl groups mostly at the sheet edges [15]. The presence of the functional groups largely reduces the thermal stability and the electrical conductivity of GO [13,16], even though by a reduction process these properties can be restored reaching conductivities around $\sim 10^3$ – 10^4 S/m [17]. This process can be accomplished by using reducing agents such as hydrazine monohydrate or sodium borohydride, in a suitable medium producing chemically reduced graphene. Another route to reduce GO is by a thermal shock at high temperatures in inert atmospheres such as Ar or N, producing thermally reduced graphene oxide (TrGO) [15,18]. These processes remove the functional groups while exfoliate even more the structure increasing the surface area [16,19]. Because of its extraordinary features, TrGO can be considered as an ideal filler for the development of functional polymeric nanocomposites. TrGO or GO have been successfully dispersed in polar polymers such as poly(acrylonitrile) (PAN), poly(acrylic acid) (PAA), polyester, epoxy resin, thermoplastic polyurethane (TPU), poly(vinyl alcohol) (PVA), and poly(methyl methacrylate) (PMMA), using solution-mixing techniques [13, 20–22]. Despite polyolefins, such as polypropylene (PP) and polyethylene (PE), represent more than 50% of the market, its nanocomposites with TrGO have been less developed. Kim et al. [23] successfully create PE/TrGO nanocomposites achieving an increase of four orders of magnitude in electrical conductivities as compared with pure PE by either solution-mixing or melt blending techniques. PP/TrGO nanocomposites have also been prepared by melt blending [15,24], although other techniques such as in situ polymerization are further reported [25,26]. PP/TrGO nanocomposites exhibit increased electrical conductivity compared with pure PP by more than six orders of magnitude, with improved mechanical and thermal properties [15,24–26].

The addition of either a second particle or the annealing process are two novel methodologies able to improve the electrical conductivity (or decrease the percolation threshold) of polymer/CNT nanocomposites. By adding a second particle to polymer/CNT composites, resulting in a hybrid material (one matrix and two fillers), the space between conductor nanofillers is reduced forming a percolated structure more easily and lowering the electrical percolation threshold. This theory is known as free volume theory [4,27–31]. Examples of these hybrid materials are polymer/CNT with inert filler: calcium carbonate ($CaCO_3$) [30], montmorillonite (Cloisite 15A) [28], SiO_2 [28], and GO [31]; or with conductive particles: silver (AgNP) [27], copper (CuNP) [28], carbon black (CB) [29] nanoparticles and stainless steel microparticles [4]. The final electrical conductivity of the hybrid compounds does not depend on the conductive/insulating nature of the second particle but of its aspect ratio [28]. On the other hand, it is well known that the conductivity of polymer/CNT composites can be increased by annealing at temperatures higher than the melting temperature of the matrix [32,33]. These changes in conductivity are related with the non-equilibrium state of CNT in high viscous matrices under these quiescent conditions [34] driven by either the entropic forces of self-organization [35] or the high attractive interparticle potential [36–39] overcoming its limited Brownian motion. These processes, together with the filler rearrangements due to relaxation of polymer chains at high temperatures, can form conductive agglomerates from the initially dispersed CNT [33,38,40,41]. Independent of the mechanism, under annealing the mean distance between CNT, or its clusters, decreases causing enhanced conductivities [32]. The effects caused by this heat treatment on hybrid nanocomposites have been confirmed in mixtures of PP/CNT/CuNP, PP/CNT/Cloisite 15A and PP/CNT/ SiO_2 [28]. In this article, we analyze how the type of carbon-based fillers can tune the geometrical electrical percolation of nanocomposites. The effect of an annealing process on the percolation threshold of the composites prepared is also discussed through the article.

2. Experimental section

2.1. Materials

A commercial grade polypropylene from Petroquim S.A. (Chile) (PH0130) with a melt flow rate of 1.7 g/10 min (2.16 kg/230 °C) (Norm ASTM D-1238/95) was used as matrix. G (graphite fine powder extra pure) with a particle size <50 μ m, sulfuric acid (98.08%, H_2SO_4), potassium permanganate (99%, $KMnO_4$), Hydrochloric acid (32%, HCl), and sodium nitrate (99.5%, $NaNO_3$) were obtained from Merck (Germany) and used as received. Hydrogen peroxide (5%, H_2O_2) was purchased from Kadus S.A. The Multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) were obtained from Bayer Material Science AG (Germany) (Baytubes C150P). Based on the datasheet information provided by Bayer, they are characterized by a purity higher than 95 wt.%, number of walls between 2 and 15, an outer mean diameter of 13–16 nm, an inner mean diameter of 4 nm, length between 1 and >10 μ m, and a bulk density around 150 kg/m³.

2.2. Preparation TrGO

TrGO was prepared in a two-step oxidation/thermal reduction process using G as raw material. The graphite oxidation process of Hummers and Offeman was employed [14]. The first step is an oxidation of G with $KMnO_4$ and $NaNO_3$ in concentrated sulfuric acid. This oxidation was carried out using 250 ml of concentrated sulfuric acid as dispersion medium per 10 g of G. To the stirred dispersion, 5 g of $NaNO_3$ were added and after 30 min of stirring it was cooled down to ~ 0 °C using an ice water bath. Then 30 g of $KMnO_4$ were added during 4 h. When the addition was completed, the resulting dispersion was stirred at room temperature for 1.5 h. The reaction was quenched by pouring the dispersion into 0.5 L of ice water and adding 450 mL of H_2O_2 (5 wt.%) until the excess of $KMnO_4$ was reduced. The GO was filtered off and washed with aqueous HCl and subsequently washed with water. The purified brown GO was dried under vacuum to 110 °C for 10 h. In a second step, the dry GO was thermally reduced to afford TrGO in a nitrogen atmosphere by rapidly heating GO up to ~ 600 °C during 40 s using a quartz reactor heated in a vertical tube furnace. TrGO was obtained as a black powder of very low bulk density. The thermal shock is the prime requirement to achieve exfoliation of graphene sheets.

2.3. Melt compounding

The composites were prepared by using a Brabender Plasticorder (Brabender, Germany) internal mixer at 190 °C and a speed of 110 rpm. Filler content ranges from 0 to 12.5 vol% for TrGO or CNT, and from 0 to 25 vol% for G. First, a half of polymer and an antioxidant were added to the mixer operated at 110 rpm. After 2 min approximately for melting the polymer, the filler was added during 3 min. Finally, the rest of polymer pellets was added and the speed of the mixer was held at 110 rpm for 10 min. Therefore, the total mixing time was around 15 min. For the hybrid materials, first the polymer was added to the mixer followed by the proper amount of TrGO (1 and 2 vol%) as above explained and afterwards, the desired amount of the CNT (from 0 to 2 vol%). In this case, the same process conditions of the binary mixtures were used and the total time for the mixing was also around 15 min.

2.4. Characterizations

X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on a Siemens D-5000 diffractometer with scintillation detector diffraction system and Bragg–Brentano geometry operating with a $Cu K\alpha_1$ radiation

source filtered with a graphite monochromator ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) at 40 kV and 30 mA in the 2θ range of $2\text{--}80^\circ$ at the scan rate of $0.02^\circ/\text{s}$. The morphology of nanocomposites was analyzed using a scanning electron microscope (SEM, FEI Quanta 250). The morphology and microstructure of the nanocomposites were determined by transmission electron microscopy (TEM) in a Tecnai F20 FEG-S/TEM operated at 120 kV, equipped with an Energy Dispersive X-ray analysis system (EDS). Ultrathin sections of about 70 nm were obtained by cutting the samples with a Sorvall Porter-Blum MT2-B ultra-microtome equipped with a Diatome diamond knife. For the electric resistivity, different megohmmeters (Megger BM11 with a highest voltage of 1200 V and AEMC 1060 with a highest voltage of 5000 V) were used depending on the conductivity of the samples. With this set-up, the standard two-points method was used. For each electrical value displayed in this contribution, at least four samples were prepared and four measurements for each one were carried out. In general, differences around one order of magnitude were detected in the non-percolated samples having low conductivity values ($\sim 10^{-9} \text{ S/cm}$). For percolated samples, otherwise the experimental error for conductivities was less than 50%. For annealing tests, the samples were putted in a hot-press at 190°C for 30 min without pressure. For these tests, samples of $40 \times 16 \text{ mm}^2$ and a thickness of 2 mm were used.

3. Results and discussion

3.1. Graphitic derivatives

In order to obtain TrGO, G was treated by an oxidation (to obtain GO) and afterward by a thermal reduction process. Fig. 1 (right side) shows that the GO (in a quartz reactor) significantly expands its volume, exfoliating the structure during rapid thermal treatment as reported previously [13,15,23]. This exfoliation process takes place when high pressure is generated by the gas (CO_2) released by the decomposition of the epoxy and hydroxyl sites of GO, producing gas pressures that exceed the Van der Waals forces between the graphene oxide sheets [13,18].

X-ray diffraction (XRD) allows us to detect the interlayer distance between graphene sheets and therefore confirm the

exfoliation state of TrGO. Fig. 2 shows that G possesses a (002) diffraction sharp peak at $2\theta = 26.44^\circ$, corresponding to an interlayer spacing of 3.4 \AA . After oxidation this peak is reduced significantly and changed to $2\theta = 10.98^\circ$, indicating that the interlayer distance is increased up to 8.1 \AA and disordered due to the intercalation by oxygen containing groups or absorbed moisture [20,22,23,42]. After rapid thermal reduction, the disappearance of the diffraction peak of GO indicates a successful exfoliation of the TrGO [20,23,43]. The changes in the interlayer distance, and therefore in the morphology, are confirmed by SEM images displayed in Fig. 3. Both the unmodified G and GO particles have very similar stacking layered structures. However, a relevant volume expansion due to thermal shock is observed in TrGO resulting in accordion like morphology and in wrinkled structure [15,16].

3.2. Electrical properties of the PP nanocomposites

Carbon-based fillers are excellent candidates for preparing electrically conductive PP composites [15,24–26,28]. The high electrical conductivity of these carbon-based fillers (either micro or nanofillers) changes the insulating nature of the polymeric matrix when a percolation threshold is reached. Fig. 4 shows the electrical conductivity plotted against the different carbon fillers at different concentrations, leading to the conclusion that the percolation threshold strongly depends on the structure of the carbon particles. Composites with the lowest percolation threshold and the highest electrical behavior are those having CNT as filler. At concentrations higher than 2 vol% of CNT, a drastic increase in the conductivity of the composite is displayed because of the presence of a continue conduction path of electrically conductive fillers (as shown in Fig. 5(a)) through which electrons travel along the polymer matrix [28]. G composite materials otherwise require high percentages of incorporation in order to achieve significant changes in electrical conductivity. The percolation threshold is reached at concentrations around 13 vol% of filler and the electrical conductivity of composite at 25 vol% of G was lower than the conductivity achieved for the composites of PP with only 5 vol% of CNT. Noteworthy, TrGO emerges as a promising alternative as the percolation process is similar to those achieved using CNT. In the case of TrGO the percolation threshold is at concentrations around 3 vol% of filler, which indicates that both CNT and TrGO nanofillers easily transferred electrical conductivity to PP [15]. Composites with concentrations of CNT and TrGO above 10 vol% do not show a significant increase in the electrical conductivity as the filler is increased because they are already percolated with a formed network. Generally, excess of conductive particles is not necessary if the conductive particle content is above the threshold region [44].

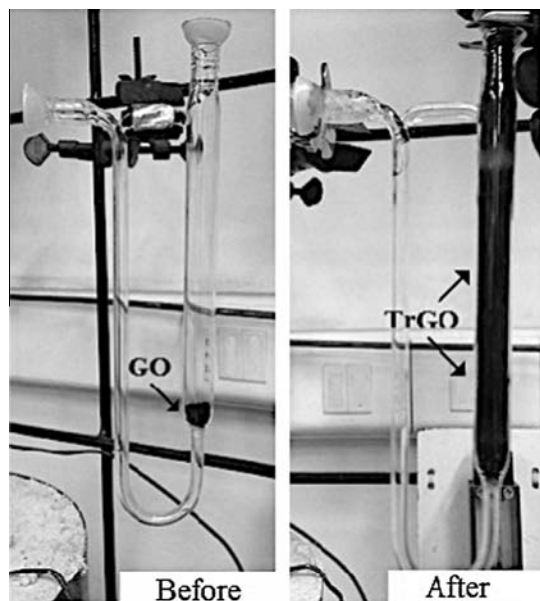


Fig. 1. Thermal reduction of GO forming TrGO. GO (in a quartz reactor) before (left) and after (right) flash heating at 600°C .

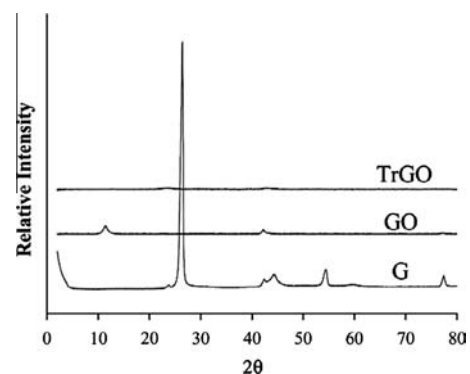


Fig. 2. XRD patterns of the G, GO and TrGO.

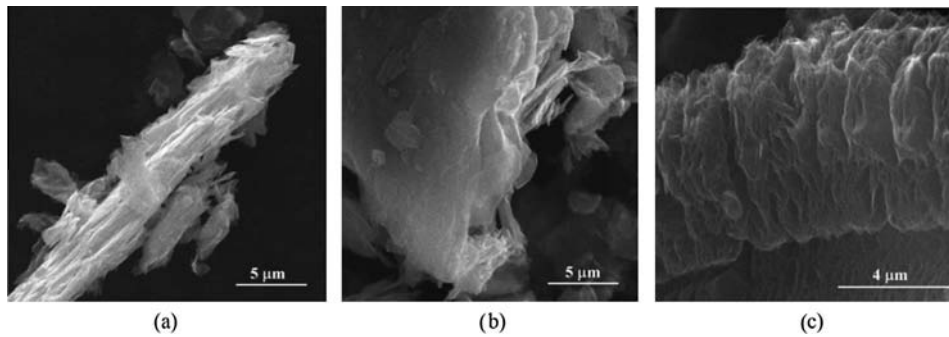


Fig. 3. SEM images of graphite and its modifications. (a) G; (b) GO; and (c) TrGO.

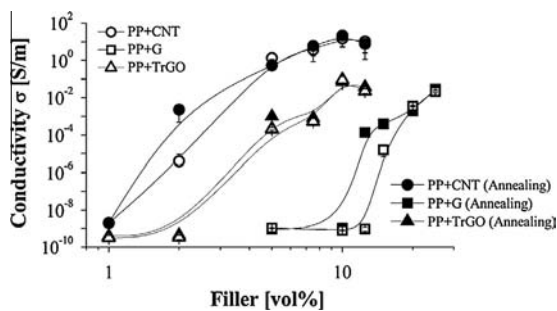


Fig. 4. Effect of carbon-based fillers and annealing (30 min at 190 °C) on the electrical conductivity of polypropylene composites.

Our results of conductivity for PP composites with CNT are very similar to those reported in other studies where the percolation threshold is below 3 vol% of CNT and the electrical conductivity is around 10^{-3} S/m [28,29,45–47]. For polypropylene/TrGO composites, our results of conductivity are better than those reported in other studies where the percolation threshold is below 5 vol% for TrGO [15,24,42]. Our composites prepared with concentrations higher than 7.5 vol% of TrGO exhibit electrical conductivity around 10^{-2} S/m or 10^{-1} S/m when the filler concentration is 10 vol%. Previous publication reaches electrical conductivities around 10^{-4} S/m for PP/TrGO nanocomposites although larger conductivities have also been reported such as 10^{-3} S/m in by Li et al. [46] and Milani et al. [26] with concentrations of about 7.5 vol% and 10 vol% of TrGO, respectively. For G based composites, the maximum electrical conductivity achieved has been $\sim 10^3$ S/m at 90 wt.% or concentrations higher at 60 vol% as reported by other studies [7,10,48]. Our composite with 25 vol% of G has an electrical conductivity of 10^{-2} S/m.

In the classic theory of percolation, the composite conductivity depends on the filler conductivity and its volume fraction, critical

filler volume fraction at which percolation takes place, and the critical index of conductivity that relates with the dimensionality of the filler. This theory predicts a power-law correlation between these parameters by assuming physical contact between particles. However, polymer compounds based on carbon filler are more complex systems as the electrical conductivity cannot be fully predicted with this theory [49,50]. In polymer composites the conductive particles are separated by energy barriers (polymer molecules) and the tunnel effect becomes relevant modifying the percolation model. Based on this, the composite conductivity depends on the filler conductivity and its volume fraction, and a tunnel parameter that varies according to the dimensionality of the particle [49,51,52]. Under this model, the effect of the carbon-based filler on the percolation threshold is rather explained considering the average interparticle distance related with the probability of contact between conductive particles [51]. This interparticle distances depends on both the aspect ratio of the particles and its sizes. The introduction of these parameters can explain the different electrical behavior found in these polymer composites from a sharp increase in the conductivity reaching a plateau to a broad percolation curve with a growing conductivity [52]. PP/G composites display a broad percolation process as the conductivity increase with the filler content above the percolation threshold. This behavior can be due to a progressive reduction of the energy barrier between conductive particles as the concentration of filler increase similar to the reported in other polymer composites based on G [7,49,51]. Composites based on TrGO and CNT otherwise reached a plateau in the conductivity at high filler concentration showing a narrower percolation process. Under the tunnel model therefore, we can state that the in our PP composites the contact between nanoparticles is better than in microparticles.

The conductivity of the composites increases with increasing the aspect ratio of fillers [46], as occurs in our composites prepared with elongated particles as CNT and TrGO with narrower interparticle distances because of the entangled structures. However, a

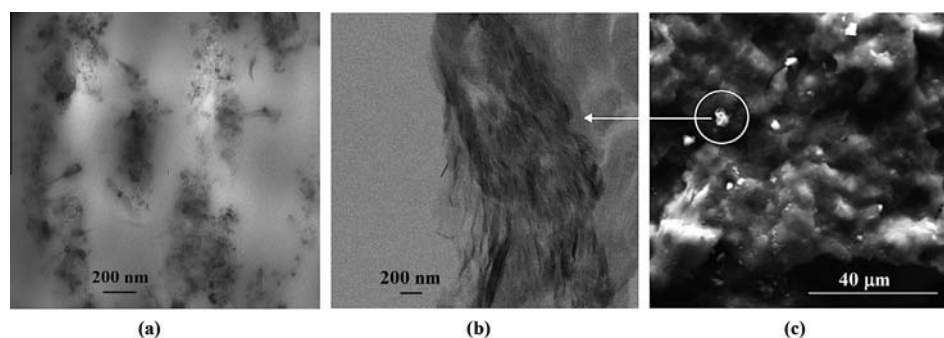


Fig. 5. Representative images of PP nanocomposites. (a) TEM of PP/CNT 5 vol%; (b) TEM y (c) SEM of PP/TrGO 5 vol%.

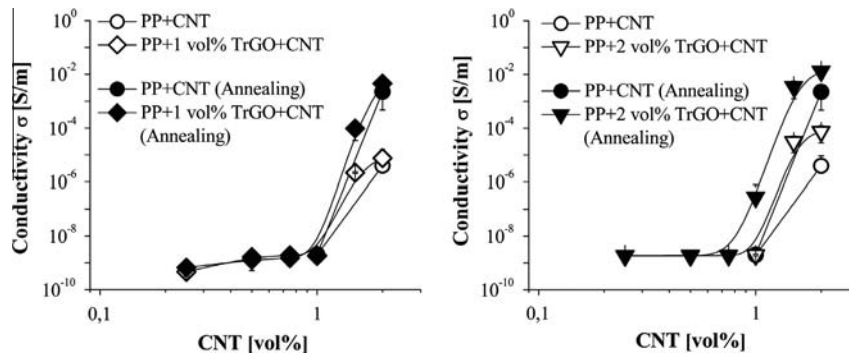


Fig. 6. Effect of CNT and annealing (30 min at 190 °C) on the electrical conductivity of PP/TrGO/CNT hybrid composites. Hybrid composites with 1 vol% of TrGO (left) and hybrid composites with 2 vol% of TrGO (right).

possible agglomeration of the TrGO in PP matrix compromised the effect of high aspect ratio. Thus, the percolation threshold of the PP/TrGO composites is slightly larger than the composites made with CNT. Fig. 5(b and c) shows the presence of agglomerates in PP composites with 5 vol% of TrGO.

3.3. Annealing effect on the electrical properties

As discussed earlier, polymer/CNT composites recover or increase the electrical conductivity by annealing [28,32]. Fig. 4 displays the effect of annealing at 190 °C for 30 min on the electrical behavior of the different composites. As expected, the percolation threshold is reduced by ~50% after annealing for PP/CNT composites [28]. Percolation threshold is also reduced by ~25% after annealing for PP/G composites. However, PP/TrGO composites do not change its percolation threshold. The PP/carbon-based fillers nanocomposites are typically non-Brownian systems on account of the high viscosity of the matrix and extended geometry of the nanoparticles [33]. However, although translational and rotational diffusions can be limited, the particles are able to reorient themselves because of the viscoelasticity of the polymer matrix [33] and the attraction potential (Lennard–Jones) between the carbon nanofillers [39]. The relaxation of the polymer chains at high annealing temperatures facilitate the reorganization of nanofillers dispersed, decreasing the mean distance between CNT [28,32,33] and increasing the conductivity. Therefore, a reduction in percolation threshold is obtained by annealing as has been observed in polymer/CNT composites [28,33]. Although this behavior is well known in polymer/CNT composites, the effect of annealing in PP/TrGO and PP/G composites has not been reported. One possible explanation to the absence of annealing effect in PP/TrGO samples may be related with the wrinkled structure [15–17,23] and more exposed surfaces (contact area) having layered structure hindering the nanofillers reorganization within the PP matrix. A similar effect was reported by Cipriano et al. where a highly rough structure of the fillers incorporated in a polymer matrix produces a substantial increase in resistance to the re-orientation during annealing [33]. PP/G composites otherwise show a small reduction of the percolation threshold after annealing because the micron-size of G particles hinders the rearrangement but should be considered that quasi-spherical geometry favors rearrangement of the particles generating less resistance to move within the viscoelastic matrix [53].

3.4. Hybrid nanocomposites

The effect of adding a second nanoparticle (CNT) in PP/TrGO composites was studied by evaluating the electrical behavior based on previous results showing an improvement in the electrical

conductivity of hybrid nanocomposites [4,27–31]. Fig. 6 shows a set of hybrid nanocomposites (one matrix and two fillers) containing two concentrations of TrGO (1 and 2 vol%) and CNT (from 0 to 2 vol%) to make certain that the concentrations of TrGO and CNT lie below the percolation threshold of nanocomposites. The simultaneous presence of both carbon nanofillers is able to increase the conductivity of the composites compared to pure polypropylene and to reduce the percolation threshold even below the threshold of PP/CNT composites. In hybrid nanocomposite with 2 vol% of TrGO and concentrations higher than 1 vol% of CNT, the conductivity is higher than the hybrid nanocomposites with 1 vol% of TrGO at equal concentrations of CNT. In general, hybrid nanocomposites show an improvement in the electrical conductivity on account of the free volume theory [30], since the incorporation of a second nanoparticle reduces the space available between the nanofillers forming a percolated structure with ease, achieving electrical conductivity and lower percolation threshold. In our case the conductive nature of both fillers causes that CNT acts as bridges among TrGO nanoparticles, thus facilitating the formation of conductive paths in the PP/TrGO/CNT hybrid composites as reported by Liang et al. for PP/Ag/CNT hybrid composites [27]. Another possible explanation for the improvement in conductivity could be because of the better dispersion of the TrGO nanoparticles caused by CNT fillers [28]. Fig. 7 shows the improvement in the dispersion of TrGO, and the bridge effect (indicated by arrows) between conductive nanofillers.

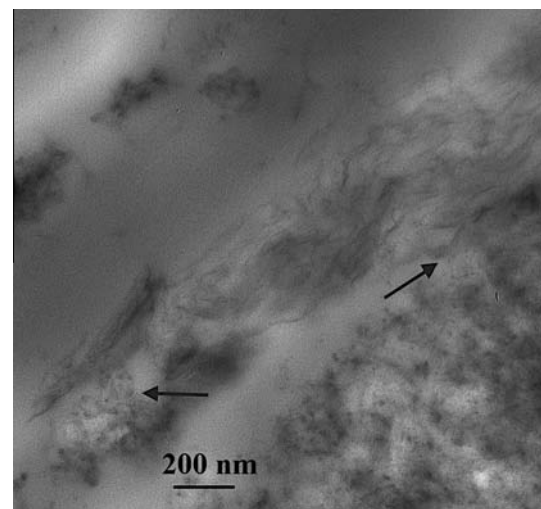


Fig. 7. TEM image of PP/TrGO/CNT hybrid composites with 2 vol% of TrGO and 2 vol% of CNT. The arrows indicate areas where the bridging effect between the conductive nanoparticles occurs.

The effect of annealing in PP/TrGO/CNT hybrid composites on its electrical behavior has not been reported. The electrical conductivity of our hybrid composites changes after annealing. The conductivity is higher in the annealed hybrid composites with 2 vol% of TrGO than with 1 vol% of TrGO. Moreover, the percolation threshold of annealed hybrid composites is lower than the annealed composites of PP/CNT. Hybrid composites with 1 vol% of TrGO and 1 vol% of CNT do not change its electrical conductivity and the insulation state is remained after annealing. However, the hybrid composites with 2 vol% of TrGO and 1 vol% of CNT showed that after annealing the conductivity can increase three orders of magnitude. Therefore, annealing is able to change the insulation nature of these nanocomposites saving the consumption of expensive CNT. Just as in binary mixtures, the relaxation of the polymer chains at high annealing temperatures facilitate the reorganization of nanofillers dispersed, promoting the formation of conduction paths and decrease the percolation threshold.

4. Conclusions

PP nanocomposites containing different carbon-based fillers were prepared by melt mixing method. The effect of the kind of particle added to the polypropylene matrix and annealing process on the electrical behavior of PP/TrGO materials was studied. The carbon-based filler aspect ratio has a very significant impact on the electrical conductivity behavior. Elongated nanoparticles as CNT and TrGO could form a percolated network in the matrix at a lower loading than G. The annealing effect on PP/CNT and PP/G composites shows relevant increases in the electrical conductivity. However, the PP/TrGO nanocomposites do not show any change in the conductivity by annealing, possibly related with the wrinkled structure that produces a substantial increase in resistance to the re-orientation during annealing. By adding a second carbon structure (CNT) to PP/TrGO composites, a relevant increase in the conductivity can be further observed. In particular, the addition of 1 vol% of CNT to PP composites with 2 vol% of TrGO can have electrical conductivities of $\sim 10^{-4}$ S/m, having as consequences a save of $\sim 50\%$ in the use of CNT.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge to the Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) – Chile for the doctoral scholarship.

References

- [1] Chrissafis K, Bikiaris D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: an overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochim Acta* 2011;523:1–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.06.010>.
- [2] Jia Y, Peng K, Gong X, Zhang Z. Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites. *Int J Plast* 2011;27:1239–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiplas.2011.02.004>.
- [3] Logakis E, Pollatos E, Pandis C, Peoglos V, Zuburtikudis I, Delides CG, et al. Structure–property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2010;70:328–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.10.023>.
- [4] Sulong AB, Ramli MI, Hau SL, Sahari J, Muhamad N, Suherman H. Rheological and mechanical properties of carbon nanotube/Graphite/SS316L/polypropylene nanocomposite for a conductive polymer composite. *Compos Part B Eng* 2013;50:54–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.01.022>.
- [5] Kelly TD, Matos GR. *Historical statistics for mineral and material commodities in the United States*. US Geol Surv Data Ser 2012;140:1–4.
- [6] Chung DDL. *Rev Graph* 2002;7:1475–89.
- [7] Dweiri R, Sahari J. Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). *J Power Sources* 2007;171:424–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.106>.
- [8] Thongruang W, Spontak RJ, Balik CM. Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductivity, morphology and mechanical property study. *Polymer (Guildf)* 2002;43:3717–25. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00180-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00180-5).
- [9] Radhakrishnan S, Ramanujam BTS, Adhikari A, Sivaram S. High-temperature, polymer–graphite hybrid composites for bipolar plates: Effect of processing conditions on electrical properties. *J Power Sources* 2007;163:702–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.08.019>.
- [10] Mironov VS, Kim JK, Park M, Lim S, Cho WK. Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites. *Polym Test* 2007;26:547–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.02.003>.
- [11] Hui C, Hong-bo L, Li Y, Jian-xin L. Study on the preparation and properties of novolac epoxy/graphite composite bipolar plate for PEMFC. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:3105–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.030>.
- [12] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater* 2007;6:183–91. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [13] Kim H, Abdala A, Macosko C. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules* 2010;43:615–30. <http://dx.doi.org/10.1021/ma100572e>.
- [14] Hummers Jr W, Offeman R. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem* 1958;208:1937.
- [15] Steurer P, Wissert R. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide. *Macromol Rapid Commun* 2009;316–27. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200800754>.
- [16] Potts JR, Dreyer DR, Bielawski CW, Ruoff RS. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer (Guildf)* 2011;52:5–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042>.
- [17] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: past, present and future. *Prog Mater Sci* 2011;56:1178–271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>.
- [18] McAllister MJ, Li J-L, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala Aa, Liu J, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater* 2007;19:4396–404. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0630800>.
- [19] Tjong SC. Graphene and its derivatives: novel materials for forming functional polymer nanocomposites. *Exp Polym Lett* 2012;6. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.46>. 437–437.
- [20] Ren L, Wang X, Guo S, Liu T. Functionalization of thermally reduced graphene by in situ atom transfer radical polymerization. *J Nanoparticle Res* 2011;13:6389–96. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-011-0391-2>.
- [21] Ramanathan T, Abdala AA, Stankovich S, Dikin DA, Herrera-Alonso M, Piner RD, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat Nanotechnol* 2008;3:327–31. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.96>.
- [22] Guo Y, Bao C, Song L, Yuan B, Hu Y. In situ polymerization of graphene, graphite oxide, and functionalized graphite oxide into epoxy resin and comparison study of on-the-flame behavior. *Ind Eng Chem Res* 2011;50:7772–83. <http://dx.doi.org/10.1021/ie200152x>.
- [23] Kim H, Kobayashi S, Abdurrahim MA, Zhang MJ, Khusainova A, Hillmyer MA, et al. Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods. *Polymer (Guildf)* 2011;52:1837–46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.017>.
- [24] Dittrich B, Wartig K-A, Hofmann D, Mülhaupt R, Scharrel B. Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwalled nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene. *Polym Degrad Stab* 2013;98:1495–505. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymerdegradstab.2013.04.009>.
- [25] Milani MA, Quijada R, Basso NRS, Graebin AP, Galland GB. Influence of the graphite type on the synthesis of polypropylene/graphene nanocomposites. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2012;50:3598–605. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.26149>.
- [26] Milani MA, González D, Quijada R, Basso NRS, Cerrada ML, Azambuja DS, et al. Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: synthesis, characterization and fundamental properties. *Compos Sci Technol* 2013;84:1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.05.001>.
- [27] Liang GD, Bao SP, Tjong SC. Microstructure and properties of polypropylene composites filled with silver and carbon nanotube nanoparticles prepared by melt-compounding. *Mater Sci Eng B* 2007;142:55–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2007.06.028>.
- [28] Palza H, Garzón C, Arias O. Modifying the electrical behaviour of polypropylene/carbon nanotube composites by adding a second nanoparticle and by annealing processes. *Exp Polym Lett* 2012;6:639–46. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.68>.
- [29] Wen M, Sun X, Su L, Shen J, Li J, Guo S. The electrical conductivity of carbon nanotube/carbon black/polypropylene composites prepared through multistage stretching extrusion. *Polymer (Guildf)* 2012;53:1602–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2012.02.003>.
- [30] Bao H-D, Guo Z-X, Yu J. Effect of electrically inert particulate filler on electrical resistivity of polymer/multi-walled carbon nanotube composites. *Polymer (Guildf)* 2008;49:3826–31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.06.024>.
- [31] Zheming G, Chunzhong L, Gengchao W, Ling Z, Qilin C, Xiaohui L. Electrical properties and morphology of highly conductive composites based on polypropylene and hybrid fillers. *J Ind Eng Chem* 2010;16:10–4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.028>.
- [32] Palza H, Kappes M, Hennrich F, Wilhelm M. Morphological changes of carbon nanotubes in polyethylene matrices under oscillatory tests as determined by

- dielectrical measurements. *Compos Sci Technol* 2011;71:1361–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.05.010>.
- [33] Cipriano BH, Kota AK, Gershon AL, Laskowski CJ, Kashiwagi T, Bruck HA, et al. Conductivity enhancement of carbon nanotube and nanofiber-based polymer nanocomposites by melt annealing. *Polymer (Guildf)* 2008;49:4846–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.057>.
- [34] Obrzut J, Douglas J, Kharchenko S, Migler K. Shear-induced conductor–insulator transition in melt-mixed polypropylene-carbon nanotube dispersions. *Phys Rev B* 2007;76:195420. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195420>.
- [35] Skipa T, Lellinger D, Saphiannikova M, Alig I. Shear-stimulated formation of multi-wall carbon nanotube networks in polymer melts. *Phys Status Solidi* 2009;246:2453–6. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200982265>.
- [36] Kharchenko SB, Douglas JF, Obrzut J, Grulke EA, Migler KB. Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials. *Nat Mater* 2004;3:564–8. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1183>.
- [37] Hobbie E, Fry D. Nonequilibrium phase diagram of sticky nanotube suspensions. *Phys Rev Lett* 2006;97:036101. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.036101>.
- [38] Huang Y, Ahir S, Terentjev E. Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix. *Phys Rev B* 2006;73:125422. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.125422>.
- [39] Pogorelov EG, Zhanov AI, Chang Y-C, Yang S. Universal curves for the van der Waals interaction between single-walled carbon nanotubes. *Langmuir* 2012;28:1276–82. <http://dx.doi.org/10.1021/la203776x>.
- [40] Skipa T, Lellinger D, Böhm W, Saphiannikova M, Alig I. Influence of shear deformation on carbon nanotube networks in polycarbonate melts: interplay between build-up and destruction of agglomerates. *Polymer (Guildf)* 2010;51:201–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.11.047>.
- [41] Pujari S, Rahatekar SS, Gilman JW, Koziol KK, Windle AH, Burghardt WR. Orientation dynamics in multiwalled carbon nanotube dispersions under shear flow. *J Chem Phys* 2009;130:214903. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3139446>.
- [42] Song P, Cao Z, Cai Y, Zhao L, Fang Z, Fu S. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer (Guildf)* 2011;52:4001–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.06.045>.
- [43] Kim H, Miura Y, Macosko CW. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chem Mater* 2010;22:3441–50. <http://dx.doi.org/10.1021/cm100477v>.
- [44] Xue Q. The influence of particle shape and size on electric conductivity of metal–polymer composites. *Eur Polym J* 2004;40:323–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.10.011>.
- [45] Pan Y, Li L. Percolation and gel-like behavior of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites influenced by nanotube aspect ratio. *Polymer (Guildf)* 2013;54:1218–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2012.12.058>.
- [46] Li Y, Zhu J, Wei S, Ryu J, Wang Q, Sun L, et al. Poly(propylene) nanocomposites containing various carbon nanostructures. *Macromol Chem Phys* 2011;212:2429–38. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.201100364>.
- [47] Tjong SC, Liang GD, Bao SP. Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold. *Scr Mater* 2007;57:461–4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.05.035>.
- [48] Müller A, Kauranen P, von Ganski A, Hell B. Injection moulding of graphite composite bipolar plates. *J Power Sources* 2006;154:467–71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.096>.
- [49] Panwar V, Sachdev VK, Mehra RM. Insulator conductor transition in low-density polyethylene–graphite composites. *Eur Polym J* 2007;43:573–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.11.017>.
- [50] Foulger SH. Electrical properties of composites in the vicinity of the percolation threshold; 1998: 1573–1582.
- [51] Ezquerro T, Connor M, Roy S. Alternating-current electrical properties of graphite, carbon-black and carbon-fiber polymeric composites. *Compos Sci* 2001;61:903–9.
- [52] Linares A, Canalda JC, Cagiao ME, Garcá MC. Broad-band electrical conductivity of high density polyethylene nanocomposites with carbon nanoadditives: multiwall carbon nanotubes and carbon nanofibers; 2008: 7090–7097.
- [53] Schaefer DW, Justice RS. How nano are nanocomposites? *Macromolecules* 2007;40:8501–17. <http://dx.doi.org/10.1021/ma070356w>.

Effect of carbon-based particles on the thermal and mechanical behavior of polypropylenes

Cristhian Garzón^{a}, Humberto Palza^a, Manfred Wilhelm^b and Mahdi Abbasi^b.*

^a Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Beauchef 861, Casilla 277, Santiago, Chile.

^b Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Engesserstrasse 18, 76131 Karlsruhe, Germany.

Abstract

Polypropylene (PP) composites with different carbon-based fillers such as graphite (G), thermally reduced graphene oxide (TrGO), and carbon nanotubes (CNT), were prepared by the melt mixed method and the thermal and mechanical behavior of the resulting composites were analyzed. At low percentages of either CNT or TrGO nanofillers, improvements as high as 60 °C are obtained in the thermal degradation temperature of the matrix under inert atmosphere. Noteworthy, meanwhile high aspect ratio TrGO nanoparticles rendered the largest increases, composites based on G-microparticles barely present a thermal stability improvement even at concentrations one order of magnitude higher. The Young's modulus of composites under tensile test was substantially increased relative to the neat polypropylene for all the carbon-based particles, while the ductility is decreased. These results were compared with those coming from theoretical models showing that the secondary structure formed by the nanoparticles are key parameters to fit. The rheological results under oscillatory shear conditions at melt state showed that the

liquid material experienced a solid-like transition at a threshold concentration that strongly depends on the filler used, for instance: ~5 vol% for CNT, ~4 vol% for TrGO, and ~20 vol% for G. The thermal stability and viscosity of PP/TrGO composites can be further increased by adding CNT particles, although the Young's modulus does not have any increased. Our results show the strong effect of the carbon characteristics on the behavior of polymer composites with carbon nanotubes and TrGO rendering the largest mechanical and thermal stability change, respectively.

Keywords: Polymer–matrix composites (PMCs). Carbon-based fillers. Hybrid composites. Thermal stability. Mechanical behavior

1. Introduction

Polymer nanocomposites have yielded novel advanced functional materials with improved properties such as electrical conductivity, mechanical, barrier and thermal stability [1,2], among others, extending their use in many fields of engineering [3]. From the different types of nanoparticles used as filler, carbon-based materials are highlighted, especially carbon nanotubes (CNTs) due to their outstanding properties such as thermal stability (>700 °C in air), high modulus (~1 TPa), aspect ratio (~1000) and electrical conductivity (~10⁶ S/m) [1]. CNTs are mainly used to develop electrical conductive polymer composites [4], although they can also be used to develop polymeric composites with high thermal stability [7,10–12], reflected in an increase of 50 °C in the initial decomposition temperature, due to the interaction matrix and nanofiller, wherein the surface of the nanostructure carbon absorbs free radicals produced in the decomposition of the matrix

(inhibiting the reactions of beta-scission) and restricts the mobility of the polymer molecules [12]. Additionally, CNTs are used for the development of polymeric composites with high mechanical properties, because much of its mechanical properties can be transferred to the polymer matrix [1,5–9]. However, CNTs present a major drawback related with its high cost, explaining the large interest during the last years in polymer composites based on other less expensive carbon nanostructures such as those derived from graphite. Graphite (G) is the most stable carbon form at standard conditions [13] and is a low-cost natural material with a current annual global production of around 1.17 million tons and a value around of US\$ 1200/ton in 2012 [14]. Nanoparticles based on modified G, such as graphene and its derivatives, have emerged as fillers with the potential to replace expensive CNTs [15]. Graphene has extraordinary properties such as a Young's modulus of 1 TPa and a tensile strength of 130 GPa, becoming the most resistant materials measured. These properties along with its extremely high specific surface area (around 2630 m²/g) and impermeability to gases, show the great potential of graphene derivatives as fillers for improving the properties of polymers [16].

Although there are several methods to obtain graphene, those based on chemical solution modifications of G particles are stressed by their practical scaling up production. These top-down methods break the sp² bonds of G by using strong oxidizing agents (Hummers process) forming functional groups such as hydroxyl, epoxide, carboxyl and carbonyl, within the structure and producing graphite oxide (GO) particles [17,18]. The presence of the functional groups largely reduces the thermal stability and the electrical conductivity of GO [16,19], even though by a reduction process these properties can be mostly restored [20]. A route to reduce GO is by a thermal shock at high temperatures under inert

atmospheres such as Ar or N₂, producing thermally reduced graphene oxide (TrGO) [18,21,22]. These processes remove the functional groups while significantly exfoliate the structure increasing the surface area [19,23]. Because of its extraordinary features, TrGO can be considered as an ideal filler for the development of functional polymeric nanocomposites, usually based on polar matrices, by using mostly the solution-mixing [16,24–26] or melt-mixing methods [27]. Despite polyolefins, such as polypropylene (PP) and polyethylene (PE), represent more than 50% of the market, their nanocomposites with TrGO have been barely developed. Kim *et al.* [28] successfully create PE/TrGO nanocomposites achieving an increase around 60% the mechanical properties compared with neat PE by either solution-mixing or melt blending techniques. PP/TrGO nanocomposites have also been prepared by melt blending [18,22,29,30], although other techniques such as in situ polymerization are further reported [31,32]. These composite present improved electrical conductivity, an increase around 500 MPa in the Young's modulus [18,29,30], and an increase around 30 °C in the degradation temperature as compared with neat PP [18,29,31,32]. The addition of a second particle is a novel methodology able to improve the electrical conductivity (or decrease the percolation threshold) of polymer/CNT nanocomposites [4,13,33–36], even though its effect on the thermal stability and mechanical behavior has not been studied.

From the different mechanical tests, the rheology of polymeric nanocomposite materials at melt state is important both to understand the processing operations and to examine the microstructure of the nanocomposite [19]. Composites based on carbon-based fillers have been extensively investigated since the rheological methods can detect the presence of complex structures, such as a percolated structure associated to the formation of a 3D

network of nanoparticles along the nanocomposite. This network changes the liquid-like Newtonian behavior of the matrix to a solid-like Hooke behavior at low concentrations of filler. The dependence of viscoelastic parameters on the concentration of carbon-based filler has been widely studied in the literature for polymer composites with CNT [12,37–49], but little has been addressed in composites with other fillers such as G [50–52] and/or TrGO [12,27,51,53,54]. PP/CNT composites have a rheological percolation at concentrations above 2 vol% [12,41,43,48,49], while PP/TrGO composites require concentration above 5 vol% to achieve rheological percolation [12].

Our group previously published the strong dependence of the kind of carbon-based filler on the electrical behavior of polypropylene composites with CNT displaying the smallest percolation threshold as compared with TrGO and G. These results motivated us to further extend the analysis to other relevant properties such as thermal stability and mechanical behavior.

2. Experimental section

2.1. Materials

A commercial grade polypropylene from Petroquim S.A. (Chile) (PH0130) with a melt flow rate of 1.7 g/10 min (2.16 kg/230 °C) (Norm ASTM D-1238/95) was used as matrix. G (graphite fine powder extra pure) with a particle size <50 μm, sulfuric acid (98.08%, H₂SO₄), potassium permanganate (99%, KMnO₄), Hydrochloric acid (32%, HCl), and sodium nitrate (99.5%, NaNO₃) were obtained from Merck (Germany) and used as received. Hydrogen peroxide (5%, H₂O₂) was purchased from Kadus S.A. The Multiwalled

carbon nanotubes (MWCNT) were obtained from Bayer Material Science AG (Germany) (Baytubes C150P). Based on the datasheet information provided by Bayer, they are characterized by a purity higher than 95 wt%, number of walls between 2 and 15, an outer mean diameter of 13–16 nm, an inner mean diameter of 4 nm, length between 1 and >10 μm , and a bulk density around 150 kg/m^3 .

2.2. Preparation TrGO

TrGO was prepared in a two-step oxidation/thermal reduction process using G as raw material. The graphite oxidation process of Hummers and Offeman was employed [17], with KMnO_4 and NaNO_3 as oxidants in concentrated sulfuric acid, as described in ref [22]. In a second step, the dry GO was thermally reduced to afford TrGO in a nitrogen atmosphere by rapidly heating GO up to ~ 600 $^\circ\text{C}$ during 40 s using a quartz reactor heated in a vertical tube furnace. TrGO was obtained as a black powder of very low bulk density. The thermal shock is the prime requirement to achieve exfoliation of graphene sheets.

2.3. Melt compounding

The composites were prepared by using a Brabender Plasticorder (Brabender, Germany) internal mixer at 190 $^\circ\text{C}$ and a speed of 110 rpm. Filler content ranges from 0 to 12.5 vol% for TrGO or CNT, and from 0 to 25 vol% for G. First, a half of polymer and an antioxidant were added to the mixer operated at 110 rpm. After 2 minutes approximately for melting the polymer, the filler was added during 3 minutes. Finally, the rest of polymer pellets was added and the speed of the mixer was held at 110 rpm for 10 minutes. Therefore, the total mixing time was around 15 minutes. For the hybrid materials, first the polymer was added

to the mixer followed by the proper amount of TrGO (2 vol%) as above explained and afterwards, the desired amount of the CNT (from 0 to 2 vol%). In this case, the same process conditions of the binary mixtures were used and the total time for the mixing was also around 15 minutes.

2.4. Characterizations

The morphology and microstructure of the nanocomposites were determined by transmission electron microscopy (TEM) in a Tecnai F20 FEG-S/TEM operated at 120 kV, equipped with an Energy Dispersive X-ray analysis system (EDS). Ultrathin sections of about 70 nm were obtained by cutting the samples with a Sorvall Porter-Blum MT2-B ultra-microtome equipped with a Diatome diamond knife. Thermal stability was characterized using Netzsch-TG209 F1 Libra (Netzsch, Germany) thermogravimetry (TG) under nitrogen and air atmospheres. Samples of ~5 mg were heated from 30 °C to 900 °C at a heating rate of 20 °Cmin⁻¹. Young's modulus, tensile strength and elongation at break were tested on a HP model D-500 dynamometer according to ASTM D638-10. Samples were tested at a rate of 50 mm/min at room temperature. Results are the average values out of five measurements. For these tests, samples of 40 × 16 mm² and a thickness of 2 mm were used. Rheological measurements were run on a ARES-G2, TA-Instruments rheometer with 25mm parallel plate geometry doing isothermal frequency sweep to 190 °C with $\omega=100-0.01$ rads⁻¹. All measurements were run in the linear regime, with deformation amplitudes $\gamma_0=3\%$, and under nitrogen atmosphere to avoid oxidative degradation.

3. Results and discussion

3.1. Morphology of Polypropylene composites with carbon-based particles

Figure 1 displays representative TEM images of the composites obtained showing the dependence between the morphologies obtained and the carbon-based fillers. In particular, Figure 1 (a) show that CNTs are mainly present as aggregates with sizes around 570 nm, or bundles, well distributed into the polymer matrix although smaller ropes formed by a few individual CNT are also observed [4]. The CNT structures presented are continuously interconnected through the polymer by means of these isolated CNTs forming a network allowing the electrical conduction in these samples as reported previously [4,22]. Figure 1(b) shows an image from the composites based on micrometric size particles of G having a dense layered structure. A much less dense structure is observed in composites based on TrGO as displayed in Figure 1(c) where the graphene nanoplatelets are intercalated and wrinkled due to the presence of the polymer matrix. Moreover, the polymer is able to disrupt the agglomerations and particles of less than 1 micrometer are mainly observed. Figure 1(d) shows the improvement in the dispersion of the wrinkled structure of TrGO [18,19] by the addition simultaneously CNTs [4,22].

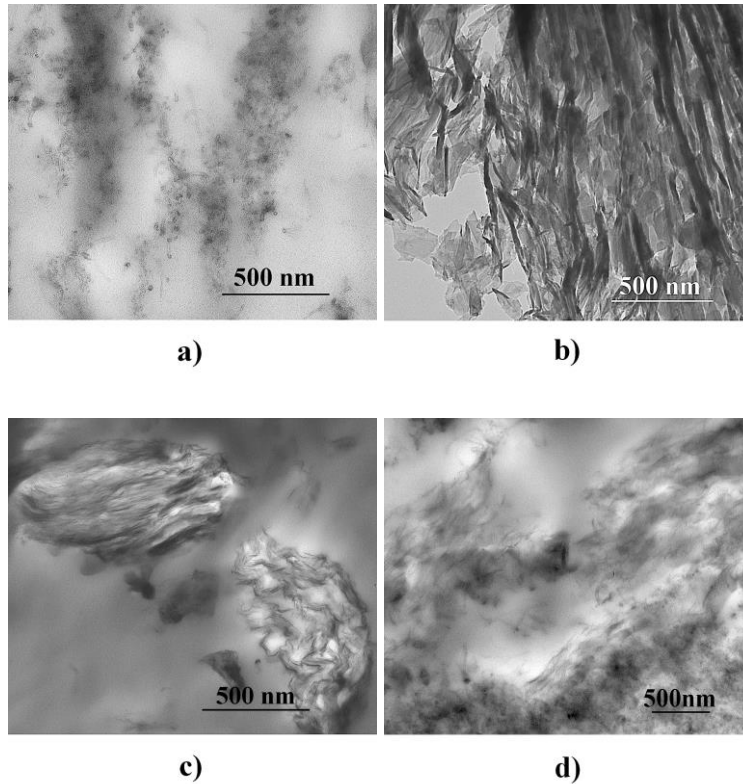


Figure 1 Representative TEM images of some composites studied: a) PP/CNT 5 vol%; b) PP/G 5 vol%; c) PP/TrGO 5 vol%; and d) PP/TrGO/CNT hybrid composites with 2 vol% of TrGO and 1 vol% of CNT.

3.2. Thermal stability

The thermal stability of the PP matrix under either inert or oxidizing atmospheres is improved substantially with the addition of carbon-based fillers. [1]. Figure 2 show the thermal performance as measured by TGA of the different binary PP composites under inert (N_2) atmosphere. The pristine polypropylene presents an onset degradation temperature of ~ 390 °C where the material loss 10 % of weight and an inflection temperatures of ~ 430 °C where the highest rate of weight loss occurs, the whole process occurring in a single step. PP composites with the different carbon-based fillers exhibit an

improved thermal stability degrading at higher temperatures, independent on the filler used. The surface of these carbon-based fillers absorb free radicals produced by the decomposition of PP and hinder the diffusion of the degradation products from the bulk polymer to the gas phase by barrier effect [1,12,16].

The composites with CNT display improved thermal stability at only ~2 vol% of filler increasing up to ~60 °C and ~40 °C the onset degradation and inflection temperatures as compared with neat PP, respectively. The high surface area of CNT explains this behavior. G composite materials otherwise require high percentages of incorporation, around 15 vol% of filler, in order to achieve significant changes in thermal stability. For instance, the thermal stability of composites at concentrations around 25 vol% of G is as similar as of composites with only 5 vol% of CNT. Noteworthy, TrGO emerges as a promising alternative as the thermal stabilities rendered to the PP matrix are as similar as to those achieved using CNT at the same concentrations. Therefore, both CNT and TrGO nanofillers easily transfer thermal stability to PP because to its high surface area [20]. The thermal stability of the composites prepared does not significantly increase when a critical concentration is exceeded. This phenomenon can be related with the formation of agglomerates at high concentrations of filler changing the behavior of the nanocomposite towards microcomposites [1].

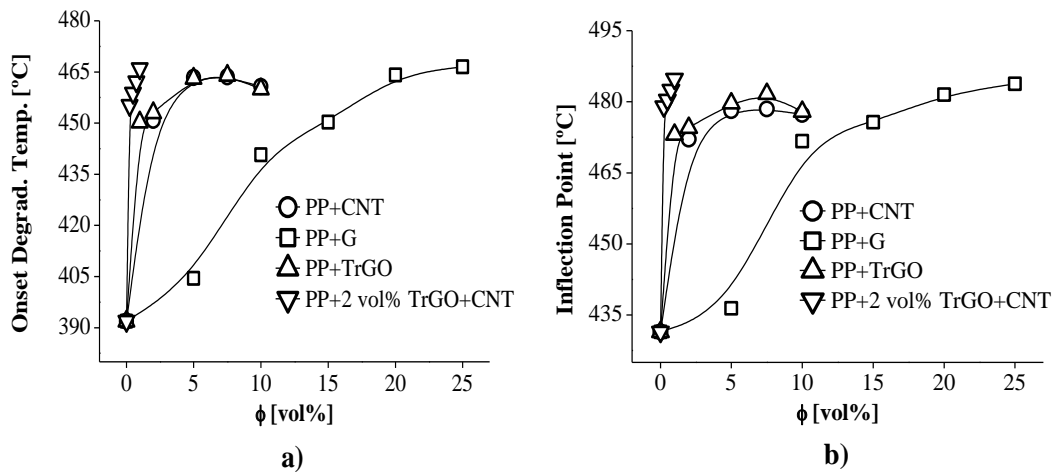


Figure 2 Effect of carbon-based fillers on the thermal behavior in inert atmosphere (N₂) of the composites. a) Onset degradation temperature vs. filler concentration, and b) Inflection point vs. filler concentration.

The thermal stability of our PP composites with CNT or TrGO is very similar to that reported by Dittrich *et al.* [29] in N₂ atmosphere, showing equal thermal behavior, independent of the nanofiller used. However, the increase in the onset degradation temperature of PP/TrGO achieved by Dittrich *et al.* [29] and by Milani *et al.* [32], was only 30 °C at concentrations of 2 vol% and 10 vol%, respectively, whereas in our composites was 60 °C at the same concentration.

The effect of adding a second nanoparticle (CNT) to the composites PP/TrGO (hybrid nanocomposite) was further studied. Figure 2 shows of the results from TGA of the samples having 2 vol% of TrGO and content of CNT from 0 to 1 vol%. The simultaneous presence of both carbon nanofillers significantly increases the thermal stability of pristine polypropylene, showing the greatest both onset degradation and inflection temperatures as compared with PP/CNT, PP/G, PP/TrGO composites. Our hybrid PP composites with 2 vol% of TrGO and 1 vol% of CNT have an onset degradation temperature of ~466 °C (or

an increase of ~ 75 °C) and a inflection point of ~ 485 °C (or an increase of ~ 54 °C). This high thermal stability can be associated to a better dispersion of the nanoparticles TrGO caused by fillers of CNT [4], as shown in Figure 1 (d), increasing the surface area available in the nanocomposite. In this way, the free radicals produced in the decomposition of PP are absorbed, constraining the mobility of the polymer molecules through a barrier, which leads to improved thermal stability at low concentrations. The better dispersion is confirmed by our previous results showing that these hybrids present lower electrical percolation thresholds.

3.3. Mechanical tensile properties

Carbon-based fillers are excellent candidates for the preparation of polypropylene composites with high mechanical properties [18–20,30,32,52,55–58] as the high mechanical properties of these carbon-based fillers can be partially transferred to the polymer matrix. Figure 3 (a) shows the variation of Young's modulus and elongation at break of the polypropylene with the concentration of the different fillers, leading to the conclusion that the mechanical behavior of the composites depends on the concentration and type of carbon-based filler. The Young's modulus of the PP/CNT and PP/G composites increases almost linearly with the filler concentration without significant differences between the fillers. Similar to the findings about thermal stability results, TrGO emerges as a promising alternative for polymer reinforcements showing higher Young's modulus than the other composites, for instance CNT [18]. In particular, composites with TrGO display Young's moduli above ~ 200 MPa as compared with other composites at the same

concentrations meaning around ~15% of increase. The highest increase exhibited by composites with TrGO can be explained by considering its high aspect ratio and strong interfacial bonding enhanced by the mechanical attachment with the matrix resulting from the rough and wrinkled texture of TrGO [19,22]. Distortions caused by oxygen functionalization and the resultant defects during thermal exfoliation of graphite oxide, as well as the extremely small thickness of TrGO, lead to a wrinkled topology at the nanoscale [59]. This nanoscale surface roughness likely results in enhanced mechanical interlocking with the polymer chains and, consequently, better adhesion [19,25,59]. Regarding the hybrid composites with TrGO and CNT, despite they exhibit better filler dispersion within the matrix and considering that starts from the value of Young's modulus of 2 vol% of TrGO, a significant improvement in modulus is not observed.

Figure 3 (b) shows the decrease in elongation at break of the different composites as the concentration of carbon-based fillers is increased, especially when either CNT or TrGO (and hybrid composites) are used. In particular, at percentages of incorporations higher than 1 vol% of filler, the nanocomposites are fragile having ~ 50% less ductility than the PP matrix.

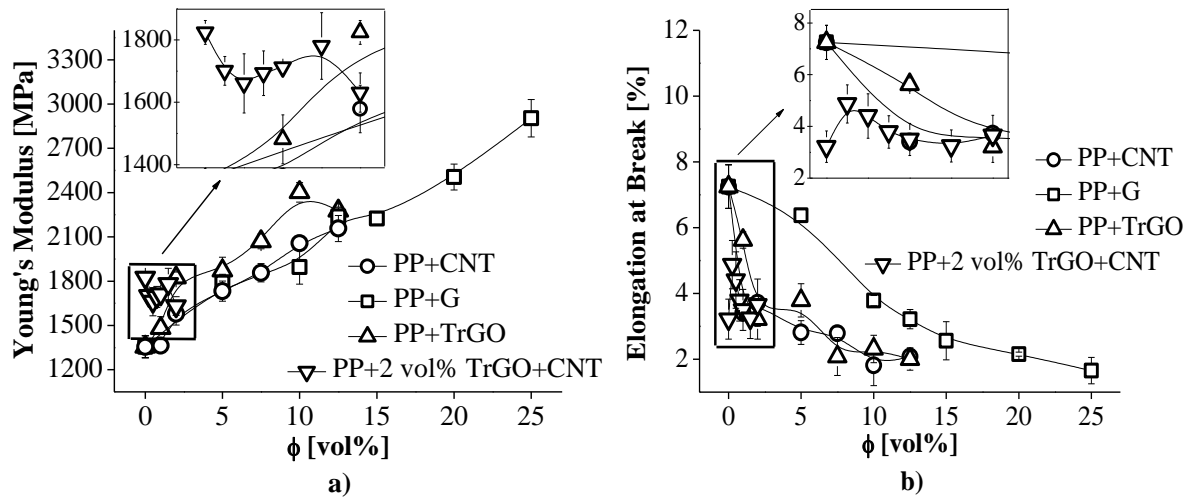


Figure 3 Variation in a) Young's modulus, and b) Elongation at break with the increase in the concentration of carbon-based filler.

The composite mechanical properties depend on the concentration of the reinforcing phase and its distribution within the matrix, the bonding interface (matrix-filler), and the aspect ratio of the reinforcement, among other variables [20]. The tendency to increase the Young's modulus with increasing concentration of carbon-based fillers in our PP composites is similar to that reported by Steurer *et al.* [18,57] and Milani *et al.* [32] but differs from the results of Fang *et al.* [30] and Torkelson *et al.* [52,58], who report a maximum value in the Young's modulus, followed by a decrease (in the percentage increase) at concentrations above 1 and 5 vol% of filler, respectively. On the other hand, the decreased elongation at break of our PP composites with the concentration of filler is similar to the tendency previously reported by other researchers [18,29,30]. The mechanical behavior of PP composites prepared in the present study, and values reported by other investigators at similar concentrations are summarized in Table 1.

Table 1

Mechanical behavior of neat PP and PP composites with different carbon-based fillers.

Materials	Increment Young's Modulus [%]	Decrease Elongation at Break [%]	References
PP/2 vol% CNT ^a	16	49	
PP/2 vol% CNT	20	96	Steurer <i>et al.</i> [18,57]
PP/2 vol% CNT	7	73	Dittrich <i>et al.</i> [29]
PP/5 vol% CNT ^a	28	61	
PP/5 vol% CNT	35	98	Steurer <i>et al.</i> [18,57]
PP/2 vol% TrGO ^a	35	56	
PP/2 vol% TrGO	17	12	Milani <i>et al.</i> [32]
PP/2 vol% TrGO	43	98	Steurer <i>et al.</i> [18,57]
PP/2 vol% TrGO	34	87	Dittrich <i>et al.</i> [29]
PP/5 vol% TrGO ^a	38	48	
PP/10 vol% TrGO ^a	77	68	
PP/10 vol% TrGO	50	30	Milani <i>et al.</i> [32]
PP/1 vol% G	101	31	Torkelson <i>et al.</i> [52,58]
PP/1 vol% G	63	31	Fang <i>et al.</i> [30]
PP/2 vol% G	21	100	Fang <i>et al.</i> [30]
PP/5 vol% G ^a	2	120	
PP/5 vol% G	50.5	98	Torkelson <i>et al.</i> [52,58]
PP/25 vol% G ^a	114	77	

^aMaterials prepared in the present study.

The increase in stiffness can be understood by the stress transfer between the continuous phase and the dispersed phase in the composite [60–62]. At a high level of interaction between the polymer and the particle (perfect adhesion), the elastic modulus of the composite can be calculated using the equation proposed by Halpin and Tsai [63]. This model can be used for composites with fillers continuous (fibers) and discontinuous (particles) as well as for a variety of forms unidirectional or randomly distributed [30,56]. The Young's modulus of the composites with particles randomly distributed (E_c) and particles aligned parallel to the sample surface (E_{para}) are given by [30]:

$$E_c = E_m \left[\frac{3}{8} \frac{1+\xi\eta_l v_g}{1-\eta_l v_g} + \frac{5}{8} \frac{1+2\eta_t v_g}{1-\eta_t v_g} \right] \quad (1)$$

$$E_{parallel} = E_m \left[\frac{1+\xi\eta_l v_g}{1-\eta_l v_g} \right] \quad (2)$$

$$\eta_l = \frac{(E_g/E_m)-1}{(E_g/E_m)+\xi} \quad (3)$$

$$\eta_t = \frac{(E_g/E_m)-1}{(E_g/E_m)+2} \quad (4)$$

$$\xi = 2 \left(\frac{(w+l)/2}{t} \right) \quad (5)$$

$$\xi = 2\alpha \quad (6)$$

where E_g and E_m represent the Young's modulus of the filler and matrix, respectively; v_g is the volume fraction of particles; and ξ is a parameter depending on the geometry and boundary conditions. This parameter for TrGO can be expressed as in equation (5) assuming rectangular filament fillers where l , w , and t represent the length, width and average thickness of the particle, respectively, [30,64]. In the case of G and CNT, this parameter depends on the aspect ratio α (l/r) of the particles (equation (6)) [56]. The Young's modulus (E) of PP, CNT, G and TrGO, is around 1.36 GPa, 1 TPa, 15 GPa and 70 GPa [19,51], respectively, in the case of individual particles. For CNT, the values of l and the average diameter are 1 μm and 16 nm (according to the datasheet), respectively. For G, the aspect ratio G is either 1 or ~ 2.4 (measured roughly by SEM), assuming they are spherical or spheroid particles, respectively. The statistical average values of l , w y t for TrGO are ~ 500 nm, ~ 500 nm and ~ 1.75 nm [16,21], respectively. According to equations (1)-(4), two types of Young's modulus can be calculated depending on the 3D orientation of the particle [30].

Figure 4 (a) shows that in composites with CNT, the experimental modulus does not match the theoretical simulation independent of the particle alignment (Halpin-Tsai (2D Aligned) and Halpin-Tsai (3D Random)). This is due to the presence of clusters of CNT with an aspect ratio of ~ 2.8 (measured roughly by TEM) causing a different behavior as compared with the theoretical simulation that assumes the presence of individual fiber of CNT with aspect ratio of ~ 125 . Moreover, these clusters have lower modulus than individual CNT. According to Karevan *et al.* [65] the modulus of the agglomerate is calculated based on rule of mixtures considering the cluster as a composite consisting of CNTs and voids, where the concentration of CNTs is ~ 65 vol%. As shown in Figure 4 (a), by performing these adjustments to the Halpin-Tsai model (Halpin-Tsai Fitted (3D Random)) is possible to obtain a very similar behavior as compared with the experimental results.

Figure 4 (b) shows that PP composites with G have very similar modulus to the theoretical modulus, being slightly higher than the calculated values by the Halpin-Tsai model for spherical particles, which can be attributed to a broad distribution of particle sizes and the high degree of anisotropy of G.

Figure 4 (c) shows that at low percentages of incorporation (≤ 2 vol%) of TrGO, the experimental modulus coincides with the theoretical simulation under the hypothesis of filler randomly distributed in the composite, indicating that the tensile load can be transferred effectively from the PP matrix to the nanoplatelets of TrGO. The latter despite the structural defects generated during the exfoliation process of GO at high temperature [20] reducing the stiffness of the platelets (TrGO) and decreasing its reinforcement capacity

[19], However, as shown in Figure 4 (c), with increasing the amount of filler, the Young's modulus does not approach the theoretical values (Halpin-Tsai (2D Aligned) and Halpin-Tsai (3D Random)). This change can be attributed to the presence of agglomerates when the concentration of filler is increased [22], as shown in Figure 1 (c), decreasing the particle aspect ratio from ~ 286 to ~ 2.1 , and in this way preventing an increased modulus [19]. Similar tendency was observed for thermal stability. Furthermore, the broad distribution of TrGO sizes are also responsible for changes in modulus as reported by Song *et al.* [30]. Therefore, we used a modified model developed for polymer/clay nanocomposites with some new parameters accounting for its complex morphology [66], to determine the Young's modulus (E_g) of filler,

$$E_g = \frac{N}{t} \cdot E_s \cdot d_s \quad (7)$$

where t is the particle (agglomerate) thickness; E_s is the TrGO stiffness (70 GPa); d_s is the thickness of individual TrGO nanoplatelet (~ 1.75 nm); N is the number of layers per stack (agglomerate) supposed equal for all samples for simplicity (~ 120 units measured roughly by TEM). By taking account the above mentioned data coming from layered particles poorly dispersed in the polymer matrix, the Halpin-Tsai Fitted (3D Random) model predicts composites with values in the elastic modulus very similar to the experimental values, as shown in Figure 4 (c).

Although Halpin-Tsai model predicts that the CNT is best filler, reaching values of Young's modulus higher than those obtained when are used G or TrGO as filler, the experimental

results obtained in this study show that the best mechanical performance is achieved when is used TrGO as filler. The highest increase exhibited by composites with TrGO can be explained by the mechanical interlocking with the matrix which may result from the nanoscale surface roughness and wrinkled texture of TrGO, resulting thus a better adhesion [19,22,25,59].

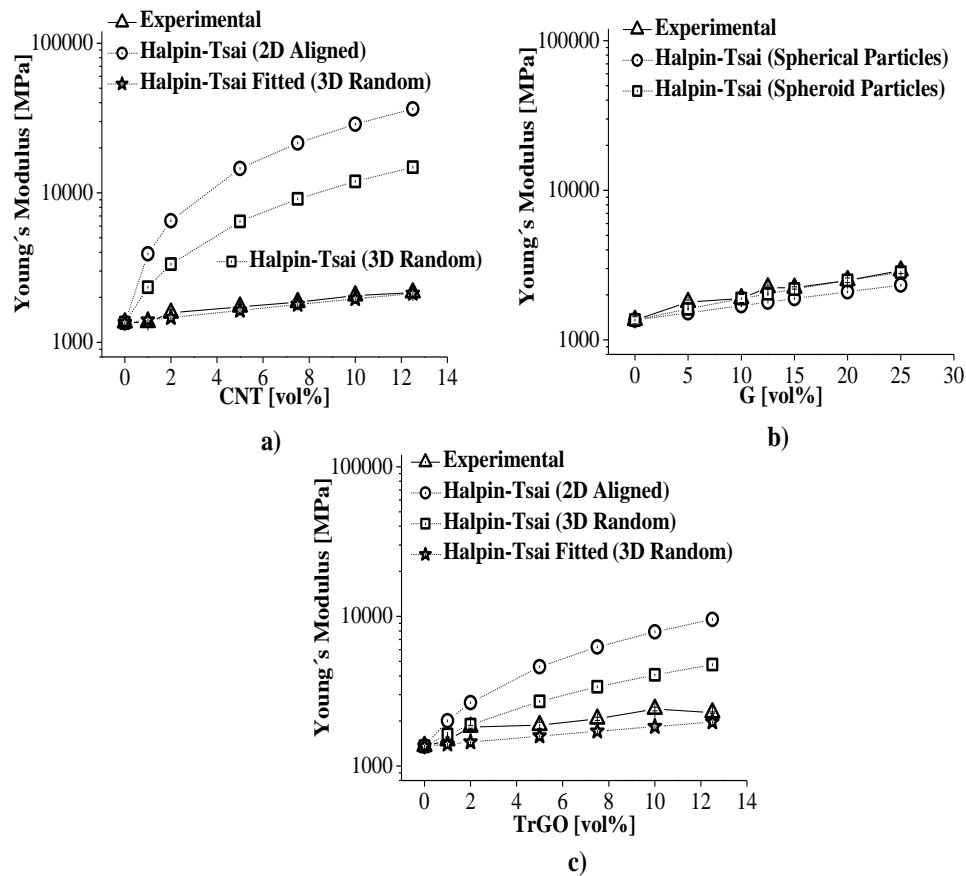


Figure 4 Experimental Young's modulus PP composites, and calculated results obtained from the Halpin-Tsai model under the assumption that the fillers are randomly dispersed as a 3D network, and aligned in parallel (2D) within composites with a) CNT, b) G, and c) TrGO.

3.4. Rheological behavior of PP nanocomposites

The viscoelastic behavior (storage modulus and viscosity) at low frequencies can reveal information about the interactions between particles for instance the formation of a rigid network [37,53] whereas at high frequencies can reflect the motions of short polymer segments with low effect of the presence of particles [53]. Figure 5 shows dependence of storage (G') on the angular frequency (ω) of PP composites with the different carbon-based fillers, showing that the neat PP matrix is able to relax at low frequencies with a terminal behavior scaling as $\sim\omega^2$ [53]. At higher concentrations it becomes evident the strong effect of the carbon-based fillers on the viscoelastic behavior of the polypropylene increasing G' several orders of magnitude as reported for other PP nanocomposites with CNT [3,12,41,43,47–49], graphite [52] and TrGO [12,53].

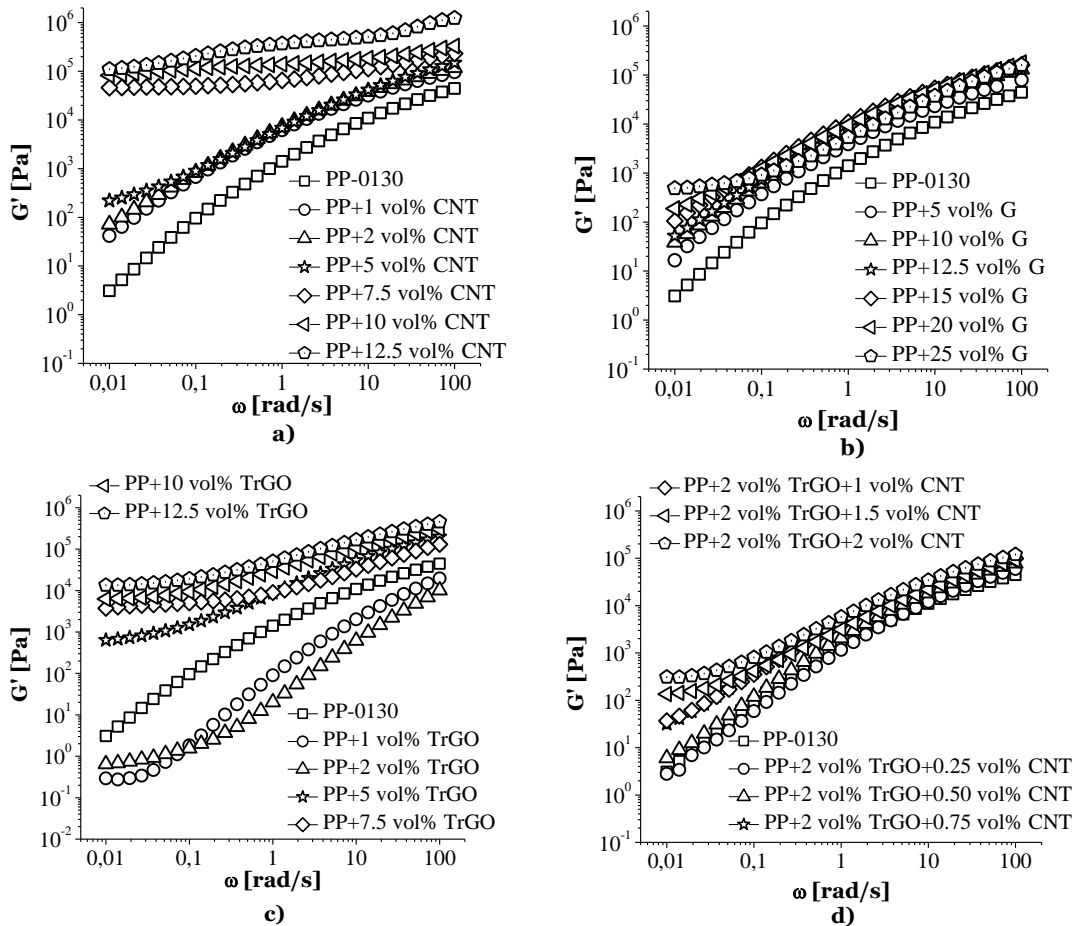


Figure 5 Storage modulus (G') of PP composites with a) CNT, b) G, c) TrGO, and d) 2 vol% of TrGO/CNT with frequency sweep as a function of filler concentration at 190 °C.

In particular, Figure 5 (a) shows at low frequencies a plateau in G' about 5 vol% of CNT, attributed to the formation of a percolated network within the nanocomposite which limits polymer relaxations as above discussed, consistent with results from literature [12,41,43,48,49]. Figure 5 (b) shows the rheological characteristics displayed by PP/G composites, concluding that with this type of fillers high concentrations (> 20 vol%) are needed to modify the viscoelastic behavior. A different behavior is observed in PP/TrGO composites (Figure 5(c)), as lower G' values than neat PP in the whole frequency range

studied are observed at low concentrations (1 and 2 vol%). Similar results were reported by Li *et al.* [12] who attribute this decrease to the PP/TrGO interlayer slipperiness due to the low surface friction of graphite. However, as the TrGO concentration increases, the elastic modulus becomes independent of frequency and at around 5 vol% there is an increase of more than two orders of magnitude of G' . Figure 5 (d) shows that G' of the hybrid composites increases significantly at low concentrations of CNT, counteracting the interlayer slipperiness of TrGO at low concentrations. This can be attributed to the easier percolated network formation due to the improved dispersion of fillers within the matrix (Figure 1 (d)).

The phase angle (δ) between the elastic and viscous response of a sample is quite sensitive to liquid-solid transition for a heterogeneous polymeric system [41]. On the other hand, during the melt mixing process degradations reactions can occur decreasing the molecular weight of the polymer matrix. Therefore, the van Gorp-Palmen plot is employed to study structural changes in our polymer composites independent of changes in their molar weights, by showing the phase angle against the complex modulus ($|G^*|$) [67]. The complex modulus $|G^*|$, and phase angle (δ) are given by

$$G^* = G' + iG'' \quad (8)$$

$$\delta = \tan^{-1} \left(\frac{G''}{G'} \right) \quad (9)$$

where a liquid-like behavior of a melt is indicated by $\lim_{G^* \rightarrow 0} \delta = 90$, meanwhile for a solid-like behavior δ drops towards zero [27,37–39,67]. Figure 6 shows the van Gorp-

Palmen plots for our samples. For pure polymer and composites with low concentrations of filler, a continuous decrease of $\tan \delta$ with $|G^*|$ is observed. However, at higher concentrations of filler the appearance of a δ maximum is observed associated to the formation of a pseudo-solid-like filler network (or percolated network) [41].

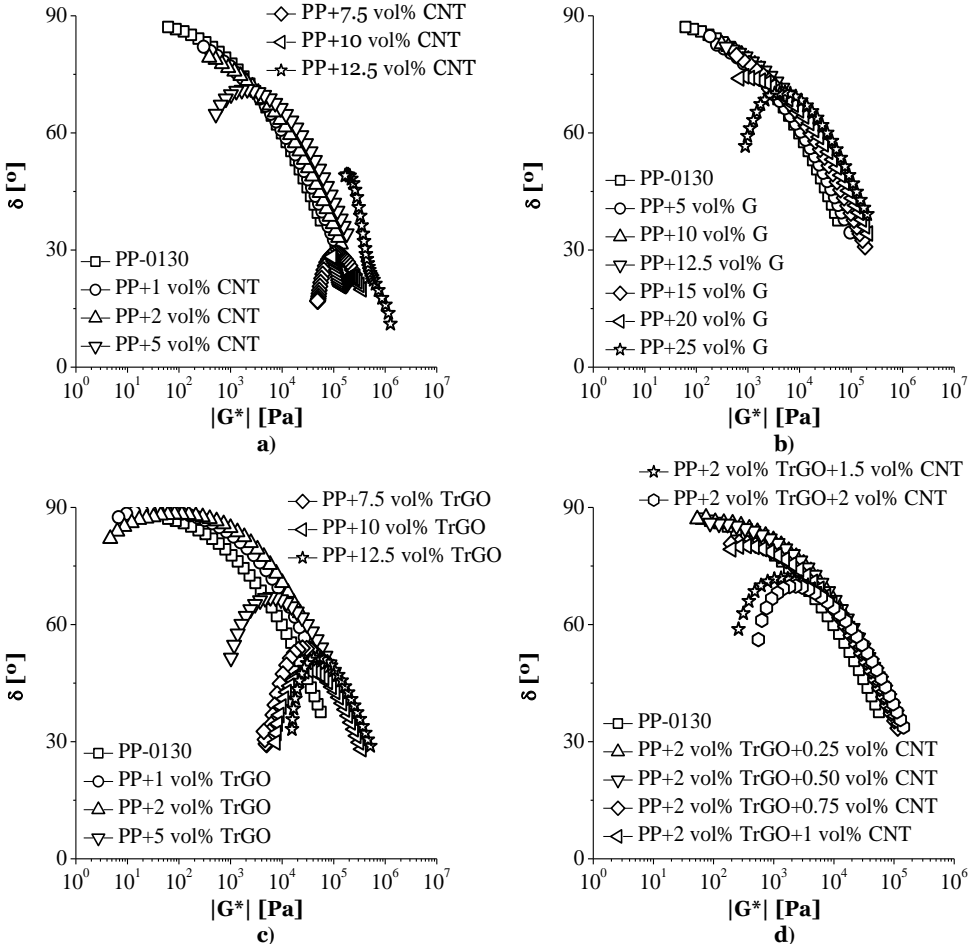


Figure 6 Van Gorp-Palmen plots for the PP composites with different carbon-based fillers measured at 190 ° C.

For neat PP which could completely relax at 190 °C, the value of δ is close to 90° at low $|G^*|$ values showing fluid-like behavior. The deviation of δ from 90° at high $|G^*|$ values can

be associated with the elastic response of the polymer chains, resulting from a network formed by entangled polymer chains in the polymer melt. Figure 6 (a) shows a significant decrease of the phase angle (deviation of δ from 90°) at low complex modulus by increasing the CNT concentration around 5 vol%, indicating that the liquid-to-solid transitions probably occurred between 2 vol% and 5 vol% CNT concentration. While PP composites with G filler (Figure 6 (b)) require high concentrations (≥ 20 vol%) to show a liquid-to-solid transition. Regarding TrGO based composites, Figure 6 (c) shows that in order to achieve a solid-fluid transition, a higher concentration than CNT is needed. Noteworthy, samples with low amount (1 and 2 vol%) of TrGO display a relevant effect on the delta behavior as displayed in Figure 6, confirming that the effect of decreasing the viscosity is due to the presence of the filler and it is not related with changes in the molar weight due to degradation of the polymer chains. Hybrid composites (Figure 6 (d)) shows that the rheological percolation threshold can be determined between 1 and 1.5 vol% of CNT, decreasing the concentration needed to form a percolated network within the hybrid material, resulting in economic savings. The van Gorp-Palmen plots demonstrate the approximate filler concentration region where a liquid-to-solid transition occurs, and the estimated filler content for the transition are in fair agreement with those evaluated from G' curves discussed above (Figure 5).

Since G' is more sensitive in the low zone, the G' values at 0.01 rad/s ($G'_{0.01}$) of PP composites were selected and plotted as a function of volume fraction of filler (ϕ) in Figure 7 (a). As seen in the Figure 7 (a), the $G'_{0.01}$ increases dramatically after a critical concentration of filler, since the viscoelastic response of polymer composites changes from

Newtonian liquid to an ideal Hookean solid, showing a nonterminal rheological response at low frequencies [53]. This critical concentration of filler represents the rheological percolation threshold (ϕ_p). Above the threshold, the plateau modulus G' is expected to increase with filler content following a simple power law [27,50,68],

$$G'(\phi) = k(\phi - \phi_p)^\nu \quad (10)$$

where ϕ is the volume fraction of filler and ν is a power law exponent. ϕ_p can be obtained from the linear regression through the data in the power-law region, assuming ($\phi > \phi_p$) as displayed in equation 10. An expected power law relationship between G' and ($\phi - \phi_p$) at the onset of the rheological percolation is depicted in Figure 7 (b). The percolation threshold values of PP composites with CNT, G, TrGO and 2 vol% of TrGO/CNT are ~4,9 vol%, >20 vol %, ~3,9 vol% and > 1 vol%, respectively, suggesting that the higher aspect ratio of CNT (or TrGO), along with better dispersion (hybrid composites) leads to a lower percolation value. The derived ν values may be affected by the testing temperature and frequency [41], and it locates in a small range from 0.84 to 1.45 in our study.

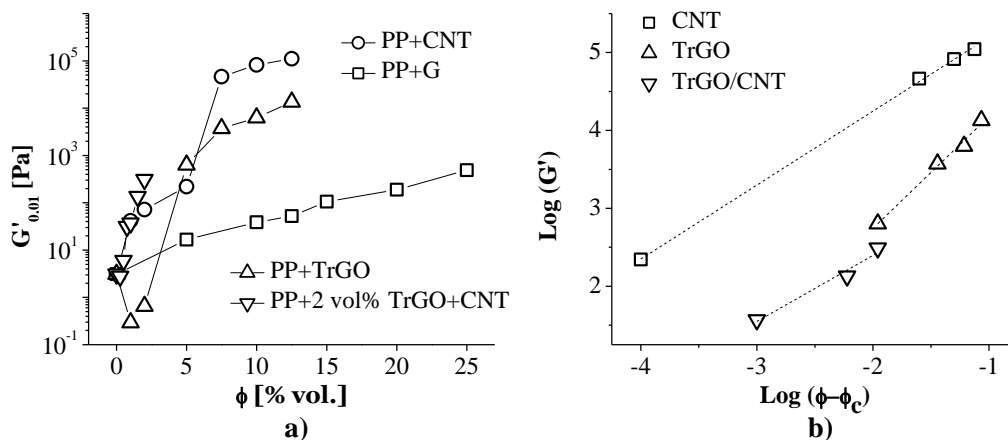


Figure 7 a) Storage modulus (G') at an angular frequency of 0.01 rad/s for the PP composites as a function of filler concentration. b) A log-log plot of G' versus reduced mass fraction.

Another alternative method [27,38,41] to estimate the rheological percolation threshold is depicted in Figure 8. The loss tangent ($\tan \delta$) of a rheometrical measurement rises by decreasing the angular frequencies ω for liquids, and falls towards zero for solids [27]. The multifrequency plot data show a decrease in the loss tangent with increasing filler concentration; this decrease is most pronounced at the lowest frequencies (or percolated zone). It therefore becomes independent of frequency in the percolation threshold, making the lines that connect the points measured at different frequencies intersect at the same point (percolation threshold). While this holds true for homogeneous systems [69] and heterogeneous composite systems [41], our melt mixed samples showed this crossover to be still somewhat frequency-dependent similarly to that reported by Ratzsch *et al.* [27]. We chose to use the crossover of the 0.01 and 0.1 rads^{-1} isolines, since most of lines that connect the points measured at different frequencies, are very near this intersect point.

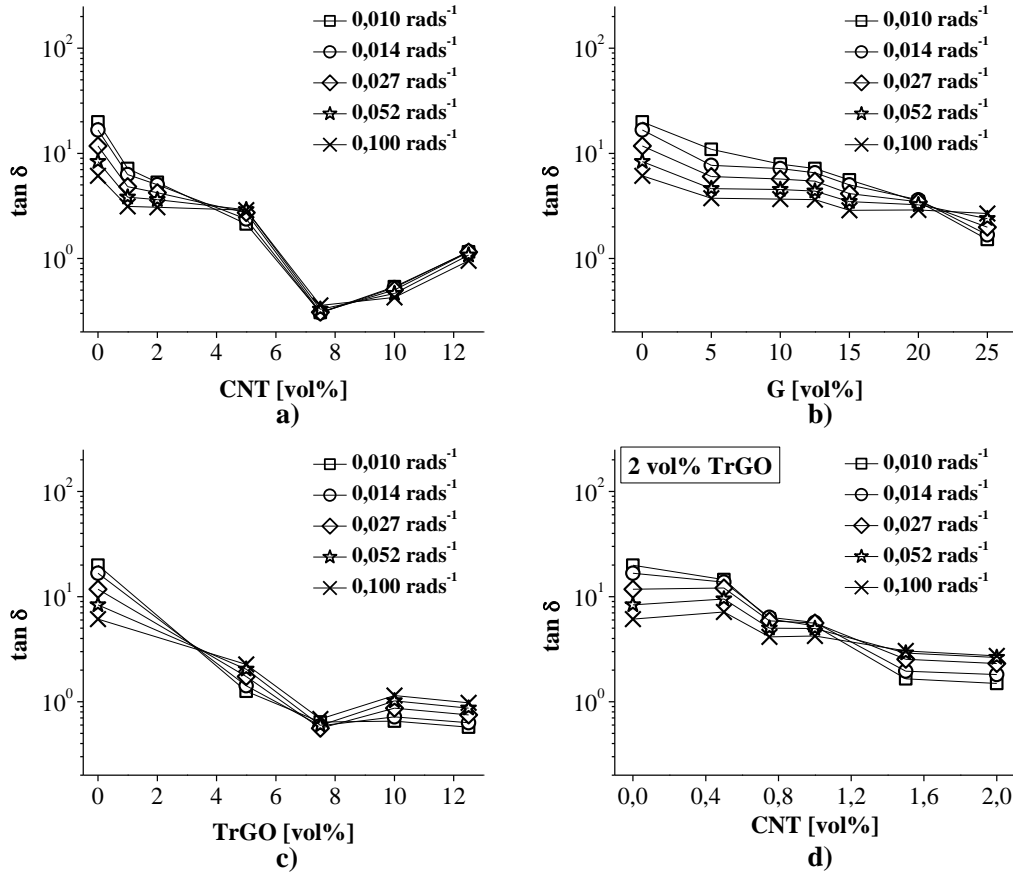


Figure 8 Loss tangent δ against filling degree ϕ of PP composites with a) CNT, b) G, c) TrGO, and d) 2 vol% of TrGO/CNT for different angular frequencies ω , all at 190 °C.

The resulting rheological percolation thresholds ϕ_p (Figure 8) which can be read from the abscissa of the convergence point, are ~ 4 vol%, ~ 21.2 vol%, ~ 3.3 vol% and ~ 1.1 vol% for PP/CNT, PP/G, PP/TrGO and PP/2 vol% TrGO/CNT composites, respectively. Noteworthy, samples with low amount (1 and 2 vol%) of TrGO (Figure 8 (c)) were not taken into account because it has a lower G' and G'' than neat PP, generating miscalculations by this method. These ϕ_p values of composites are very similar to those obtained above by adjusting the power-law when $\phi > \phi_p$.

The rheological percolation thresholds of $\sim 4,9$ vol% and $\sim 3,9$ vol% for PP/CNT and PP/TrGO composites (determined by linear regression of equation 10), respectively, are higher than the electrical percolation values (2 vol% of CNT and 3 vol% of TrGO) reported for this type of composite materials [22]. The differences among this electrical and rheological percolation values can be originated from the different mechanisms for the carbon-based filler percolation. In the case of polymer-CNT composites, Pötschke *et al.* [40] reported that the immobility of the polymer chains determines the rheological percolation threshold. This immobility is due to combination of polymer and CNT network formed by entanglements between polymer chains when two nanotubes are attached to each other within a distance less than the radius of gyration of the polymer chain [37,40,41]. As a result, rheological percolation can be achieved when a nanotube network is partially but not completely constructed and the particle-particle distance is around the size of polymer chains. In the case of electrical percolation, only the CNT network contributes to conductivity [41]. The nanotubes must directly be in contact with each other or locate within the distances smaller than the hopping distance of electrons [4,22], which is in the range of a few nanometers. Consequently, it requires more CNT to finally approach to the electrical percolation. However, in our composites of PP with carbon-based fillers, rheological percolation is slightly greater than the electrical percolation, probably because of the inhomogeneous dispersion state, where macroscopic aggregates and dispersed nanofillers both contribute, similarly to that reported in other studies [27].

4. Conclusions

PP composites containing different carbon-based fillers were prepared by the melt mixing method and the effect of the kind of particle embedded in the polypropylene matrix on the

thermal stability and mechanical behavior was studied. Our results show that the kind of carbon-based filler has a significant impact on the thermal stability and mechanical behavior. As compared to neat PP, all the composites exhibited an improved thermal stability with CNT (or TrGO) needing the lowest amount to render the largest stability. The mechanical behavior is very similar between the PP composites with CNT, G due to agglomeration of the nanofillers notoriously decreases aspect particles, preventing a better reinforcement when CNT. Despite presenting agglomeration, the composites PP/TrGO have a Young's modulus 15% higher than the PP composites with CNT. Its superiority module is possibly due to better load transfer product of a mechanical anchoring between the wrinkled structure nanoplatelets of TrGO and matrix. The viscoelastic behavior of polymeric composites strongly depends on the filler used, increasing G' up to 5, 3, and 4 orders of magnitude when used CNT, G, and TrGO, respectively. The storage modulus of PP/TrGO at low filler concentration was lower than neat PP in the whole frequency range studied, due to the PP/TrGO interlayer slipperiness caused by the low surface friction of graphite. By adding a second carbon structure (CNT) to PP/TrGO composites, a relevant increase in the thermal stability and rheological behavior can be further observed.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge to the Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) – Chile for the doctoral scholarship. It is also acknowledge to (IDIEM) - Chile, corporation electrical tests, specialities section.

References

- [1] K. Chrissafis, D. Bikiaris, *Thermochim. Acta* 523 (2011) 1.
- [2] Y. Jia, K. Peng, X. Gong, Z. Zhang, *Int. J. Plast.* 27 (2011) 1239.
- [3] E. Logakis, E. Pollatos, C. Pandis, V. Peoglos, I. Zuburtikudis, C.G. Delides, A. Vatalis, M. Gjoka, E. Syskakis, K. Viras, P. Pissis, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 328.
- [4] H. Palza, C. Garzón, O. Arias, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 639.
- [5] Y.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 1887.
- [6] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 761.
- [7] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 4227.
- [8] G.-W. Lee, S. Jagannathan, H.G. Chae, M.L. Minus, S. Kumar, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 1831.
- [9] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 357.
- [10] A. Funck, W. Kaminsky, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 906.
- [11] V.G. Sister, E.M. Ivannikova, S.M. Lomakin, a. I. Yamchuk, *Chem. Pet. Eng.* 47 (2012) 741.
- [12] Y. Li, J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, Q. Wang, L. Sun, Z. Guo, *Macromol. Chem. Phys.* 212 (2011) 2429.
- [13] A.B. Sulong, M.I. Ramli, S.L. Hau, J. Sahari, N. Muhamad, H. Suherman, *Compos. Part B Eng.* 50 (2013) 54.
- [14] T.D. Kelly, G.R. Matos, *U.S. Geol. Surv. Data Ser.* 140 (2014) 1.
- [15] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183.
- [16] H. Kim, A. Abdala, C. Macosko, *Macromolecules* (2010) 6515.
- [17] W.H. Jr, R. Offeman, *J. Am. Chem. ...* 208 (1958) 1937.

- [18] P. Steurer, R. Wissert, *Macromol. Rapid Commun.* (2009) 316.
- [19] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 5.
- [20] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178.
- [21] M.J. McAllister, J.-L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A. a. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I. a. Aksay, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4396.
- [22] C. Garzón, H. Palza, *Compos. Sci. Technol.* 99 (2014) 117.
- [23] S.C. Tjong, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 437.
- [24] L. Ren, X. Wang, S. Guo, T. Liu, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 6389.
- [25] T. Ramanathan, a a Abdala, S. Stankovich, D. a Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I. a Aksay, R.K. Prud'Homme, L.C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 327.
- [26] Y. Guo, C. Bao, L. Song, B. Yuan, Y. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 7772.
- [27] K.-F. Ratzsch, V. Cecen, F. Tölle, K.-A. Wartig, R. Thomann, R. Mülhaupt, C. Friedrich, *Macromol. Mater. Eng.* (2014) n/a.
- [28] H. Kim, S. Kobayashi, M. a. AbdurRahim, M.J. Zhang, A. Khusainova, M. a. Hillmyer, A. a. Abdala, C.W. Macosko, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 1837.
- [29] B. Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1495.
- [30] P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, S. Fu, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 4001.
- [31] M.A. Milani, R. Quijada, N.R.S. Basso, A.P. Graebin, G.B. Galland, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 50 (2012) 3598.
- [32] M.A. Milani, D. González, R. Quijada, N.R.S. Basso, M.L. Cerrada, D.S. Azambuja, G.B. Galland, *Compos. Sci. Technol.* 84 (2013) 1.
- [33] G.D. Liang, S.P. Bao, S.C. Tjong, *Mater. Sci. Eng. B* 142 (2007) 55.
- [34] M. Wen, X. Sun, L. Su, J. Shen, J. Li, S. Guo, *Polymer (Guildf)*. 53 (2012) 1602.
- [35] H.-D. Bao, Z.-X. Guo, J. Yu, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 3826.

- [36] G. Zheming, L. Chunzhong, W. Gengchao, Z. Ling, C. Qilin, L. Xiaohui, J. Ind. Eng. Chem. 16 (2010) 10.
- [37] M.R. Nobile, Wiley Encyclopedia of Composites, Second Edi, John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [38] M.R. Nobile, in: T. McNally, P. Pötschke (Eds.), Polym. Nanotub. Compos. Prep. Prop. Appl., Woodhead Publishing Limited, 2011, pp. 428–481.
- [39] O. Valentino, M. Sarno, N.G. Rainone, M.R. Nobile, P. Ciambelli, H.C. Neitzert, G.P. Simon, Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures 40 (2008) 2440.
- [40] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, D. Lellinger, Polymer (Guildf). 45 (2004) 8863.
- [41] Y. Pan, L. Li, Polymer (Guildf). 54 (2013) 1218.
- [42] W. Thongruang, R.J. Spontak, C.M. Balik, Polymer (Guildf). 43 (2002) 3717.
- [43] D. Bikiaris, Materials (Basel). 3 (2010) 2884.
- [44] K. Prashantha, eXPRESS Polym. Lett. 2 (2008) 735.
- [45] B.H. Cipriano, A.K. Kota, A.L. Gershon, C.J. Laskowski, T. Kashiwagi, H. a. Bruck, S.R. Raghavan, Polymer (Guildf). 49 (2008) 4846.
- [46] Y. Huang, S. Ahir, E. Terentjev, Phys. Rev. B 73 (2006) 125422.
- [47] S.B. Kharchenko, J.F. Douglas, J. Obrzut, E. a Grulke, K.B. Migler, Nat. Mater. 3 (2004) 564.
- [48] K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes, Compos. Sci. Technol. 69 (2009) 1756.
- [49] D. Xu, Z. Wang, Polymer (Guildf). 49 (2008) 330.
- [50] A. Kasgoz, D. Akin, A. Durmus, Polym. Eng. Sci. (2012).
- [51] H. Kim, C.W. Macosko, Macromolecules 41 (2008) 3317.
- [52] K. Wakabayashi, P.J. Brunner, J. Masuda, S. a. Hewlett, J.M. Torkelson, Polymer (Guildf). 51 (2010) 5525.
- [53] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L.T. Drzal, Carbon N. Y. 45 (2007) 1446.
- [54] H. Kim, C.W. Macosko, Polymer (Guildf). 50 (2009) 3797.

- [55] M. Razavi-Nouri, M. Ghorbanzadeh-Ahangari, A. Fereidoon, M. Jahanshahi, *Polym. Test.* 28 (2009) 46.
- [56] D.W. Schaefer, R.S. Justice, *Macromolecules* 40 (2007) 8501.
- [57] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A.K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 638.
- [58] K. Wakabayashi, C. Pierre, D.A. Dikin, R.S. Ruoff, T. Ramanathan, L.C. Brinson, J.M. Torkelson, *Macromolecules* 41 (2008) 1905.
- [59] M. a Rafiee, J. Rafiee, I. Srivastava, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, N. Koratkar, *Small* 6 (2010) 179.
- [60] R.J. Young, I. a. Kinloch, L. Gong, K.S. Novoselov, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 1459.
- [61] M. Mu, K.I. Winey, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 17923.
- [62] S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, Y.-W. Mai, *Compos. Part B Eng.* 39 (2008) 933.
- [63] J.C. Halpin, 16 (1976).
- [64] M. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, *ACS Nano* 3 (2009).
- [65] M. Karevan, R. V Pucha, A. Bhuiyan, K. Kalaitzidou, *Carbon Lett.* 11 (2010) 325.
- [66] H. Palza, R. Vergara, P. Zapata, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 535.
- [67] M. Van Gorp, J. Palmen, *Rheol. Bull.* 67 (1998) 5.
- [68] J. Vermant, S. Ceccia, M.K. Dolgovskij, P.L. Maffettone, C.W. Macosko, *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). 51 (2007) 429.
- [69] Y. Aoki, L. Li, M. Kakiuchi, *Macromolecules* 31 (1998) 8117.